UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY

Geochimica et Cosmochimica Acta

JOURNAL OF THE GEOCHEMICAL SOCIETY

Executive Editors

C. W. CORRENS, *Göttingen.* E. INGERSON, *Austin, Texas.* L. R. WAGER, *Oxford.*

Editors

L. H. AHRENS, *Capetown.* S. R. NOCKOLDS, *Cambridge.* H. C. UREY, *La Jolla, Calif.*
JOHN VERHOOGEN, *Berkeley, Calif.* A. P. VINOGRADOV, *Moscow.*
W. A. WAHL, *Helsingfors.*

CONTENTS VOLUME 23, Nos. 3/4 MAY 1961

BARTHOLOMEW NAGY and GEORGE C. GAGNON: The geochemistry of the Athabasca petroleum deposit. I. 155

T. C. HOERING and P. L. PARKER: The geochemistry of the stable isotopes of chlorine 186

E. R. DUFRESNE and E. ANDERS: The record in the meteorites—V. A thermometer mineral in the Mighei carbonaceous chondrite 200

J. DUCHESNE, J. DEPIREUX and J. M. VAN DER KAA: Origin of free radicals in carbonaceous rocks 209

MASATAKE HONDA and JAMES R. ARNOLD: Radioactive species produced by cosmic rays in the Aroos iron meteorite 219

S. MATTHES: Ergebnisse zur Granatsynthese und ihre Beziehungen zur natürlichen Granatbildung innerhalb der Pyralspit-Gruppe 233

Geochemical Notes:

C. H. OPPENHEIMER: Note on the formation of spherical aragonitic bodies in the presence of bacteria from the Bahama Bank 295

HIROSHI HAMAGUCHI, ROKURO KURODA, KENJI TOMURA, MASUMI OSAWA, KENJU WATANABE, NAOKI ONUMA, TSUTOMU YASUNAGA, KYOICHI HOSOHARA and TADASHI ENDO: Values for trace elements in G–1 and W–1 with neutron activation analysis 296

Book Reviews 300

Papers to be published in future issues 302

PERGAMON PRESS OXFORD • LONDON • NEW YORK • PARIS

GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA

EXECUTIVE EDITORS

PROF. C. W. CORRENS (1959) *Sedimentpetrographisches Institut der Universität, Lotzestr.* 13, *Göttingen, Germany*
PROF. E. INGERSON (1959–1960) *Department of Geology, University of Texas, Austin* 12, *Texas, U.S.A.*
PROF. L. WAGER, F.R.S. (1959–1961) *Department of Geology and Mineralogy, The University Museum, Oxford, England*

EDITORS

PROF. L. H. AHRENS (1959–1960) *Department of Chemistry, University of Capetown, Rondebosch, Cape Province, South Africa*
Dr. S. R. NOCKOLDS *Department of Mineralogy and Petrology, The University, Cambridge, England*
PROF. H. C. UREY, For. Mem. R. S. (1959) *University of California, La Jolla, California, U.S.A.*
Dr. JOHN VERHOOGEN (1959–1961) *Department of Geology, University of California, Berkeley, California, U.S.A.*
PROF. A. P. VINOGRADOV (1959–1961) *Vernadsky Institute, Moscow, U.S.S.R.*
PROF. W. A. WAHL (1959–1961) *Observatoriegaten* 8, *Helsingfors, Finland*

EDITORIAL ADVISORY BOARD

EUROPE

T. F. W. BARTH, *Oslo*
L. CAPDECOMME, *Toulouse*
E. J. CONWAY, *Dublin*
P. ESKOLA, *Helsinki*
P. GALLITELLI, *Modena*
A. HADDING, *Lund*
O. HAHN, *Göttingen*
H. W. HARVEY, *Plymouth*
F. HEIDE, *Jena*
A. HOLMES, *Edinburgh*
W. Q. KENNEDY, *Leeds*
PH. H. KUENEN, *Gröningen*
S. LANDERGREN, *Stockholm*
F. MASHATSCHKI, *Vienna*
A. MUIR, *Harpenden*
J. ORCEL, *Paris*
E. RAGUIN, *Paris*
E. REINHARD, *Basle*
TH. G. SAHAMA, *Helsinki*
C. E. TILLEY, *Cambridge*
T. VOGT, *Trondheim*

AMERICAN CONTINENT

A. F. BUDDINGTON, *Princeton*
D. GUIMÃRAES, *Belo Horizonte*
G. E. HUTCHINSON, *New Haven*
B. H. MASON, *New York*
F. WHIPPLE, *Cambridge*
R. WILDT, *New Haven*
H. S. YODER, *Washington*

FAR EAST

T. WATANABE, *Tokyo*

AUSTRALIA

D. J. SWAINE, *Sydney*

Publishing Offices: Pergamon Press Ltd., Headington Hill Hall, Oxford

Four issues per volume, three volumes per year

Subscription *per annum* (including postage) (A) £21 (U.S.A. $60.00); (B) For individual subscribers who write directly to the publisher certifying that the Journal is for their private use, £7.7s. (U.S.A. $21.50). Members of the Geochemical Society, or non-members who occasionally publish papers in the Journal, £3. 11s. 6d. (U.S.A. $10.00) *per annum.*

Back numbers, £10 (U.S.A. $28.00) per volume

Single issues, £2. 10s. (U.S.A. $7.00) each

Copyright © 1961 Pergamon Press Ltd.

PERGAMON PRESS LTD.

HEADINGTON HILL HALL, OXFORD 122 EAST 55TH STREET, NEW YORK 22, N.Y.

PRINTED IN NORTHERN IRELAND AT THE UNIVERSITIES PRESS, BELFAST

GEOLOGICAL AGE DETERMINATIONS

GEOCHRON LABORATORIES, Inc., is proud to make available to scientists, complete determinations of geological age, by potassium-argon isotope analysis. GEOCHRON is the only independent research center offering this service commercially, allowing the pursuit of new problem areas by researchers with modest budgets.

Our mass spectrometer is patterned on the special design for inert gases by J. H. Reynolds of the University of California. This is capable of analyzing very minute quantities of argon, thus making possible age determinations on very young or potassium-deficient materials.

Careful quality control is strictly enforced at all stages of the process. For example:

1. The Ar^{38} 'spike' is repeatedly calibrated by two independent methods.
2. Mass spectrometric determinations are fractionation and discrimination corrected.
3. Regularly scheduled standard samples, and random replicate analyses, ensure constant precision levels.
4. Potassium analyses, determined by a flame photometer, are regularly repeated gravimetrically.

Thus, the overall *analytic* error of the age determination is held to less than 2%

Services include, sample preparation, extraction and mass spectrometric analysis of radiogenic argon, potassium analysis, and calculation of the geological age.

For more detailed information, write for our pamphlet, *Potassium-Argon Age Determinations.*

GEOCHRON LABORATORIES, Inc.

Department O, 24 Blackstone Street,
Cambridge 39, Massachusetts, U.S.A.

THE INTERNATIONAL SPECIALISTS FOR BACK FILES AND VOLUMES OF

Research Journals

I. R. MAXWELL & CO. LTD.
Headington Hill Hall, Oxford/England

MAXWELL, MEIER & HOLMES, INC.
103 Fifth Avenue, New York 3, N.Y.

- We SUPPLY complete sets, short runs, single volumes and odd issues.
- Our policy is to pay immediate attention to inquiries and orders, large or small.
- We invite you to send us your desiderata lists, indicating gaps in your holdings.
- We BUY sets, runs and odd lots of periodicals in all fields and should like to receive lists of material available for sale.
- We frequently issue catalogues and acquisitions bulletins, and should like to hear from librarians and research scientists who do not receive them regularly.

Representative offices:

LONDON · PARIS · LOS ANGELES · FRANKFURT
BUENOS AIRES

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1961, Vol. 23, pp. 155 to 185. Pergamon Press Ltd. Printed in Northern Ireland

The geochemistry of the Athabasca petroleum deposit. I.

Elution and spectroscopic analysis of the petroleum from the vicinity of McMurray, Alberta

BARTHOLOMEW NAGY and GEORGE C. GAGNON
Fordham University, New York 58, New York

(*Received* 18 *July* 1960)

Abstract—The sandstone and shale beds of the McMurray formation are impregnated with a semi-solid petroleum. The Athabasca deposit is the largest known petroleum deposit in the world. Sandstone samples from the bottom of the Abasand quarry, near McMurray, yielded 16·5 per cent organic matter upon extraction with methylene chloride. The extract contained approximately 22 per cent asphaltenes. It also contained large quantities of residuum upon distillation at 350°C temperature at atmospheric pressure. The extract was fractionated by elution chromatography on silica gel and aluminum oxide columns. Mass spectrometric methods of analysis revealed the presence of paraffin and naphthenic hydrocarbons in one eluate fraction (9 per cent of the total extract) and of alkyl benzenes, cyclo-alkyl benzenes, naphthalenes, phenanthrenes and some sulphur compounds in another fraction (18 per cent of the total extract). Nitrogenous compounds, such as pyrroles and pyridines, may also be present. In addition, the eluate fractions were also analysed by infra-red and ultra-violet spectroscopy. The study formed a part of an investigation of the chromatographic-type fluid flow in the sedimentary rock strata.

CONTENTS

page

INTRODUCTION 155
GEOLOGY OF THE MCMURRAY AREA 156
ANALYSIS OF GROSS PROPERTIES
Solvent Extraction 159
Elementary Composition and Distillation at Atmospheric Pressure 159
Determination of Asphaltenes, Oily Constituents and Resins 161
SEPARATIONS BY ELUTION CHROMATOGRAPHY . .
A Study of Separation Efficiencies 165
ANALYSIS OF THE ELUATE FRACTIONS
Infrared and Ultraviolet Spectroscopy of the Eluate Fractions 168
Mass Spectrum of a Fraction of the n-Heptane Eluate, rechromatographed with n-Pentane 171
Mass Spectrum of the Benzene Eluate Fraction 173
Mass Spectrum of a Fraction of the Pyridine Eluate, rechromatographed with Ether . 174
CONCLUSIONS 181
SUMMARY 181
REFERENCES 183

INTRODUCTION

LABORATORY experiments show that fluid flow in sedimentary rocks may be chromatographic in nature. The geochemistry of the Athabasca petroleum deposit is being studied in an effort to gather field evidence of natural chromatography. The two objectives of this first report are to outline the local geology and to define, in some detail, the chemical composition of a representative sample. This is to prepare the way for discussions of petroleum accumulation. The fact that the Athabasca deposit is a petroleum has, of course, been known for some time.

The McMurray oil sand, better known as the Athabasca oil sand, bitumen, asphalt or "tar" sand, is located in north-eastern Alberta, Canada. It contains

viscous organic material impregnating the clastic sediments of the Cretaceous McMurray and Clearwater formations. It is the largest single petroleum deposit known in the world. Carrigy and Zamora (1960) have estimated that the impregnated strata underlie an area of 20,700 square miles, between latitudes 55° and 58° north and longitudes 110° and 114° west. It is also an unusual deposit because the organic matter in it is a viscous solid. Aside from its obvious economic significance,* the Athabasca deposit is unusually well suited for fundamental studies of the accumulation of organic compounds in sedimentary rocks. The abundance of the outcrops of the McMurray formation and the extensive amount of drilling and coring that has been done permit sufficiently detailed geological examinations as well as the judicious selection of samples for organic analyses and petrographic examinations.

Geology of the McMurray Area

Ever since the latter part of the eighteenth century, when fur traders and travellers first brought news of the "tar sands", the Athabasca deposit has attracted the attention of earth scientists interested in organic matter. The geology of parts of the oil sand has been studied and several different hypotheses have been suggested in order to explain the origin of the organic matter.

Fig. 1 shows the geology of the McMurray and Bitumount area, based on the work of Carrigy (1959a). The McMurray formation is exposed along the Athabasca† River and its tributaries.

Fig. 2 shows a schematic SW–NE cross-section from the Rocky Mountains to a point to the north-east of McMurray. The McMurray formation is located on the north-eastern flank of the Alberta syncline (the long axis of the syncline is parallel to the Rocky Mountain front), dipping in a south-westerly direction toward the centre of the syncline. The south-westward dipping homocline is interrupted by local structures, such as broad anticlines and terraces, synclines and at least one major fault crossing the upper Clearwater River. The regional structure was summarized by Kidd (1951). One of the structural features of the area is the unconformities. Sproule (1951) places them as follows: one at the Pre-Cambrian and Lower Paleozoic boundary, another at the Lower and Middle Paleozoic boundary and one between the Middle Paleozoic and Lower Cretaceous. The last one divides the Devonian formations from the McMurray formation. Variations are possible because the geology of the area is not yet fully known.

The Pre-Cambrian basement, composed mainly of granite gneiss and schist, outcrops to the north-east of McMurray. It has also been encountered in bore holes in the McMurray area. The Athabasca formation, which contains orthoquartzite sandstone and some conglomerate members, outcrops to the northeast, south of Lake Athabasca. Carrigy (1959a) places the Athabasca formation in the Pre-Cambrian. Gussow (1959) tentatively assigned it either to the Late Cambrian or to the Middle Devonian. Sproule (1951), among others, suggested that the Athabasca formation supplied the source material for the McMurray formation.

---

* The oil in place has been estimated to be equivalent to more than 300 billion barrels.

† The Athabasca River flows to the north into Lake Athabasca; the water is then carried into the Great Slave Lake and, eventually, it flows as the Mackenzie River into the Arctic Ocean.

The Devonian Beaverhill Lake and Methy formations consist of beds of calcareous shale, limestone and dolomite, underlain by salt, gypsum and anhydrite. The Lower Cretaceous McMurray formation lies unconformably on an undulating, eroded Devonian surface. The Clearwater formation overlies the McMurray, and consists of black, apparently marine shales, silts and sandstones. Glauconite is a

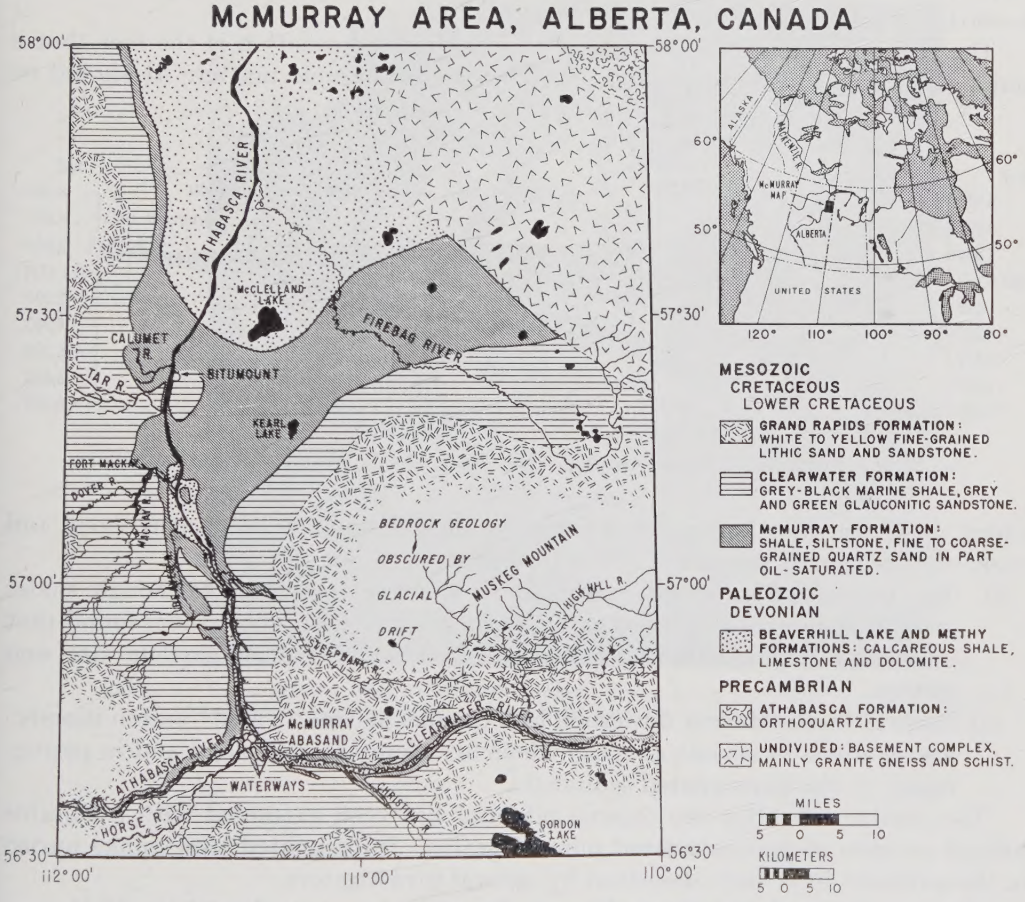


Fig. 1. Geology of the McMurray area, after CARRIGY (1959a).

relatively common constituent of the Clearwater formation. The Grand Rapids formation is composed mainly of lithic sandstone beds. Pleistocene to Recent is represented by unconsolidated and partially cross-bedded sands and till. The whole area is covered by a layer of glacial drift.

The McMurray formation consists of beds of shales, siltstones and fine to coarse, medium grained, quartzose sandstone. KIDD (1951) noted the wide variations in the arrangement of the beds and remarked that the sedimentary structure is "exceedingly irregular, lensing and inconsistent". Cross-bedding structures of various sizes have been observed. Apparently, massive and homogeneous beds occur more frequently in the lower half of the formation. Various modes of origin

have been proposed. One view is that the McMurray formation is a deltaic deposit and another one is that it represents a broad flood plain or coastal low-land deposit. FALCONER (1951) suggested a multiple mode of formation, speculating that the lower McMurray might be fluvial, the centre might be deltaic to estuarine, and that the upper portions might be grading into marine conditions. Recently, CARRIGY (1959b) offered new evidence in support of the multiple mode of origin, in fluvial, lacustrine, paludal and lagoonal environments.

The singular outstanding feature of the McMurray formation is the fact that a major portion of it is impregnated with the viscous organic matter. It should be

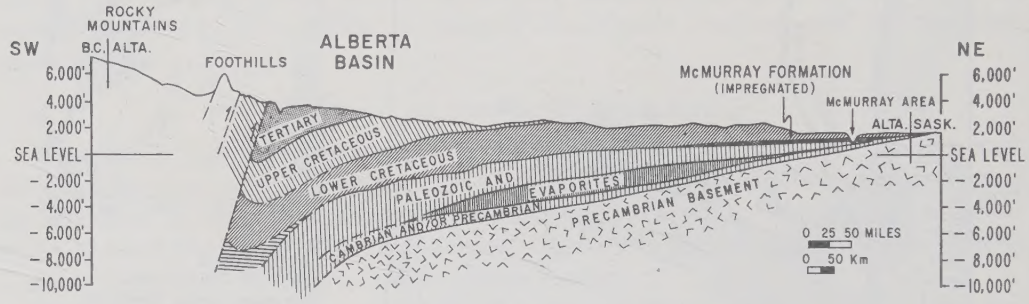


Fig. 2. Schematic SW–NE cross-section of the Alberta basin, modified after LINK (1951).

added, however, that impregnated rocks, in small quantities, do occur above and below the McMurray formation. Two factors seem to be interesting:

(1) The impregnation is not restricted to a single rock type, although shales contain less organic matter than the sandstones. CARRIGY (1959c) found that maximum impregnation is connected with an optimum particle size and sorting.

(2) Parts of the McMurray formation lack organic matter. These "barren islands" are reported to consist of rocks which are identical in geology and in petrography to the impregnated sediments.

The residue left after the organic material has been extracted with a suitable solvent consists of unconsolidated mineral grains. Impregnated tree trunks buried in the sediment have been described by several investigators.

The samples used for this study came from the lower portion of the McMurray formation. They were collected in the Abasand quarry. The quarry is located a few miles west of the village of McMurray, adjacent to the Horse River. The various shale and sandstone members of the McMurray formation are exposed on the walls of the quarry. Each of the beds contains organic matter in varied amounts. Fig. 3 shows the western wall of the quarry, rising above the Horse River. The heterogeneity of the formation and the bedding can be seen on this photograph. Small, irridescent oil seepages were visible on the quarry walls when this survey was made, and pieces of rock fragments, fallen from higher members and showing cross-bedding were found on the bottom of the quarry.

The samples used for the analysis were parts of a thick and homogeneous sandstone bed located on the bottom of the quarry and lying only a few feet above the

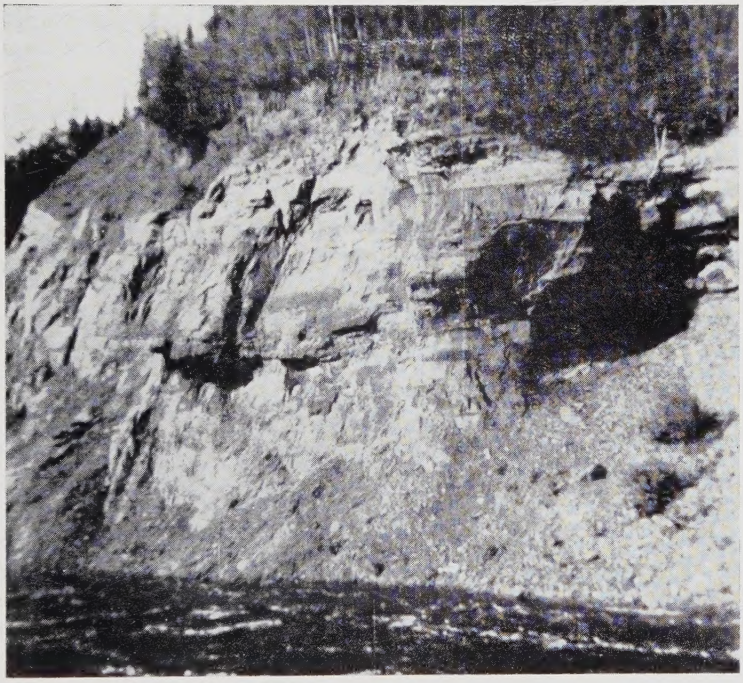


Fig. 3. The western wall of the Abasand quarry, rising above the Horse River. The layers of shales and sandstones are impregnated with the semi-solid organic matter.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/geochimica-et-cosmochimica-acta_1961-05_23_3-4

Devonian limestone. They were dug up beside the excavation now filled with water, from which the rock was mined before the quarry was abandoned. The samples were located approximately 200 ft east of the Horse River and only a few feet above the river level. All the exposed rocks were covered by an approximately $\frac{1}{8}$ in. thick, light grey, weathered layer. The rock was dark brown coloured when the weathered crust was peeled away. The samples were typical of the Abasand quarry samples studied by others. Apparently, this area has been covered occasionally by the flood waters of the Horse River.

Analysis of Gross Properties

Solvent extraction

The samples received in the laboratory consisted of pieces of rock, from 1 to 3 in. in diameter. As a precautionary measure the surface layers of the pieces were discarded prior to analysis.

Solvent extraction was used for separating the organic matter from the mineral grains. It is advisable to use low-temperature processes in the analysis of the McMurray petroleum, because Ball (1941) and others, observed that the McMurray oil is sensitive to heat. The rock pieces were crumbled into small fragments and they were shaken repeatedly with methylene chloride at room temperature until the dry residue appeared light in colour and until the solvent remained colourless upon shaking. Fine-grained mineral matter was separated from the solution by centrifuging at 1725 r.p.m. for a period of approximately 5 min. The solvent was evaporated at room temperature. The organic residue appeared to be a brownish-black, glossy and semi-solid substance. It was found that 16·47 ($\sigma = 1{\cdot}12$)* weight per cent of the dry rock was dissolved by methylene chloride. Some weight loss occurred during extraction; the dry extract was, on the average, 0·5 per cent lighter than the theoretical value (100 minus the percentage of inorganic residue). Solvent extraction effectively separated the organic content from the mineral matter. Elementary analysis of the insoluble residue showed a weight loss of less than 1 per cent on ignition to constant weight. This weight loss is caused by both the loss of water and the loss of undissolved carbon compounds. Organic extracts were stored in the methylene chloride solution to prevent contaminations by micro-organisms.

Elementary composition and distillation at atmospheric pressure

Classical methods were used for the rock analysis. Al_2O_3 was determined by subtracting the amount of Fe_2O_3 from the total R_2O_3, and MgO was determined by precipitation as magnesium hydroxyquinolate. The organic sulphur analysis was carried out by combustion and subsequent gravimetric sulphate determination. Nitrogen was analysed by a modified Dumas technique. Analyses listed in subsequent pages were performed similarly; only the inorganic analyses were performed at this laboratory.

A petrographic examination supported the results of the rock analysis. The insoluble residue consisted of medium-fine, well sorted sand together with some clay. The quartz grains were subangular to subrounded. Their average size was 0·25 mm.

* The standard deviation, σ, was calculated from twenty-five determinations.

X-ray diffraction patterns were obtained from the $<2\mu$ size fraction deposited on slides in preferred orientation parallel to the basal planes. The strongest diffraction effect was observed at 7·25 Å and moderately weak ones at the common quartz reflections. Rapid heating to 600°C temperature destroyed the 7·25 Å line. Ethylene glycol treatment of the oriented aggregate caused no major shift in a weak reflection at 10·1 Å. An intensity effect at 17 Å of the glycolated and oriented aggregate could have been caused by montmorillonite. It was concluded that the dominant crystalline phase was kaolinite, and that, in addition, a small quantity of illite was

Table 1. Elementary composition of bulk Abasand quarry sample

Mineral matter* Insoluble residue in CH_2Cl_2, 83·03 per cent of the dry rock		Organic matter Material dissolved by CH_2Cl_2, 16·47 per cent of the dry rock	
SiO_2	92·37	C	80·10
Al_2O_3	4·80	H	10·68
Fe_2O_3	0·47	N	0·54
MgO	0·06	S†	6·63
CaO	0·00	O‡	2·05
Ignition loss	0·58		
Drying loss (at 105°C)	0·16	Per cent total	100·00
Per cent total	98·44	C/H ratio	0·63

* Average of three determinations.
† Organic S.
‡ By difference.

also present in the sample. The kaolinite diffraction pattern was well developed, showing strong reflections and disorder phenomena.

The composition of the organic matter is similar, in general, to the composition of petroleums. Clark (1951) reported that the carbon content of the Athabasca oil was 83 per cent and that the sulphur content varied between 4 and 5 per cent. A recent study (not yet published) in this laboratory of forty-five samples from near Bitumount showed a range in carbon contents, varying between 80 and 85 per cent, the average being approximately 83 per cent. The sulphur content was observed to go as high as 8 per cent, but the average was found to be 4 per cent.

The C/H ratio is often used as a tool to characterize petroleum compositions. Aliphatic hydrocarbons have a ratio approaching 0·5; benzene has a ratio of 1·0 and naphthalene 1·25. The present value of 0·63 suggests the presence of both aliphatic and aromatic hydrocarbons in the sample.

The trace element content of this material is also of interest. Hodgson (1954) found that the V, Ni and Fe content was rather uniform over a wide area. He reported the following average values, V 220 p.p.m., Ni 76 p.p.m. and Fe 76 p.p.m.

The infra-red spectrum of the McMurray extract is shown in Fig. 4. Infra-red spectra of petroleums usually show certain common features; such as prominent hydrocarbon bands, lack of resolution over parts of the spectrum, etc. Fig. 4 is a typical petroleum spectrum.

The Athabasca material and a crude oil from Perry, Oklahoma* were distilled at atmospheric pressure, in a 100-ml flask and with a Vigreaux type, microfractional distilling column. A comparison of the two distillation curves show that *both* substances contain appreciable quantities of components which boil below 350°C temperature at atmospheric pressure. Furthermore, the Athabasca sample was found to contain considerably more residuum at 350°C temperature than the Oklahoma crude oil. However, the results of the distillation of the Athabasca

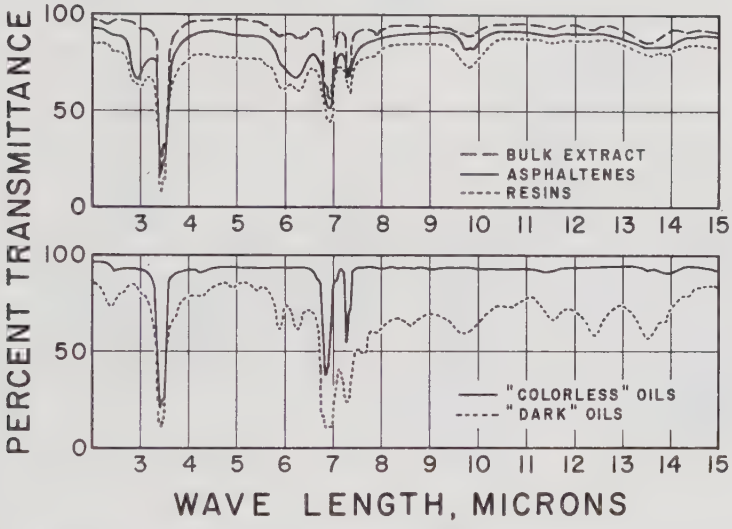


Fig. 4. Infra-red absorption spectra of the bulk extract, and of the asphaltenes, resins and oily constituents. The vertical co-ordinates, representing percentage transmittance, are offset so that more than one spectrum may be presented in one figure.

petroleum must be regarded with caution. Materials high in sulphur and nitrogen will crack readily at approximately 200°C temperature.

Determination of asphaltenes, oily constituents and resins

Petroleum is a mixture of hydrocarbon and non-hydrocarbon compounds. It is also a colloidal system. Rossini and Schaffer (1954) reported the identification of paraffin hydrocarbons from methane (CH_4) through eicosane ($C_{20}H_{42}$) and of large groups of alkyl *cyclo*pentanes, alkyl *cyclo*hexanes and alkyl benzenes. Rossini and Mair (1958) described 129 hydrocarbon compounds which boil below 200°C and 27 hydrocarbons which boil between 200°–300°C. Melpolder *et al.* (1954) and (1956) found normal and *iso*paraffins and both condensed and non-condensed *cyclo*paraffins in distillate fractions which boil above 300°C. The mass spectroscopic analyses of Hastings *et al.* (1956) lead to the identification of several aromatic hydrocarbon types. Hood *et al.* (1959) came to the conclusion that molecules which consist of simple, long carbon-atom chains to which a ring system or a short branch is attached at one or possibly at both ends, are prominent in heavy petroleum fractions. One of the results of the analysis of petroleum hydrocarbons is

* Stored in a glass container, under air, for 14 months.

the finding of certain regularities in composition. For example, the total hexanes/total *iso*hexanes ratio, reported by Smith *et al.* (1959), is fairly uniform in petroleums. Meinschein (1957) observed that petroleum and sediment hydrocarbons are structurally related to constituents of the lipid fractions of living organisms.

Much less is known about non-hydrocarbon compounds in petroleum. Ball *et al.* (1951) found that most of the nitrogen is concentrated in the high molecular weight fractions. Pyridines, carbazoles, indoles, pyrroles and quinolines have been identified in petroleum by Sauer *et al.* (1952). The vanadium and nickel porphyrins, also nitrogen compounds, have received considerable attention since the fundamental researches of Treibs (1934). It is generally thought that they can be traced to biochemicals in living matter. The work of Hodgson *et al.* (1960) advanced the understanding of the mechanisms of the transformation of plant pigments into petroleum porphyrins. The abundance of the porphyrin compounds in the Athabasca oil and in other Cretaceous petroleums in Alberta was pointed out by Scott *et al.* (1954).

Sulphur compounds identified in petroleum include thiols, chain and cyclic sulphides, thiophenes and also elemental sulphur. Smith *et al.* (1959) reviewed the chemistry of sulphur compounds, as well as that of other petroleum constituents.

Recent studies of asphaltenes serve to clarify the colloidal nature of petroleum. Witherspoon (1958) studied crude oils from Illinois and California with the ultracentrifuge. He has found three different groups of colloidal particles dispersed in the oil. One of these groups was identified to be the asphaltenes; their average particle size was reported to be 40 Å, and their molecular weight was 30,000. The early work of Nellensteyn (1923) named asphaltenes as the black, solid substance that sinters when heated and is insoluble in paraffin hydrocarbons, such as *n*-pentane. Pfeiffer and Saal (1940) suggested that asphaltenes are centres of micelles. Substances with the highest molecular weight and with the most pronounced aromatic nature form the nuclei of the micelles and they gradually blend into the predominantly aliphatic matrix. The structure of asphalt* according to the concept of Pfeiffer and Saal is shown in Fig. 5.

The asphaltene, resin and oily constituents of the Abasand quarry extract were determined by the method of Kleinschmidt (1955). The asphaltenes were precipitated and digested with *n*-pentane. This procedure probably does not recover a fraction which is identical to the ultracentrifuge sediment; however, it yields the familiar asphaltene concentrate.

Approximately 2·4 g portions of the methylene chloride extract were digested with *n*-pentane for a period of several days. The insoluble asphaltenes were separated and then dried at 60°C temperature for a period of 3 hr. The *n*-pentane-soluble material was eluted with a series of solvents on columns (2 cm × 40 cm) packed with Fuller's earth (Florex XXX, >200-mesh, Floridin Co., Tallahassee, Florida), which was activated at 150°C temperature for 12 hr prior to its use. Elution with *n*-pentane brought down the "colourless oily" constituents, methylene chloride separated the "dark oils" and methyl ethyl ketone the so-called "resins". Finally, a mixture of acetone and chloroform yielded a fourth eluate fraction. The

* The term asphalt is used by some investigators to define semi-solid petroleum which is rich in asphaltenes.

CENTRAL PART OF THE ASPHALTENES
COMPOUNDS OF HIGH MOLECULAR WEIGHT AND OF AROMATIC NATURE
COMPOUNDS OF LOWER MOLECULAR WEIGHT AND OF A PREPONDERANTLY AROMATIC NATURE
COMPOUNDS OF A MIXED AROMATIC-NAPHTHENIC NATURE
COMPOUNDS OF A MIXED NAPHTHENIC-ALIPHATIC NATURE
COMPOUNDS OF A PREPONDERANTLY ALIPHATIC NATURE

Fig. 5. The structure of asphalt, according to the concept of Pfeiffer and Saal (1940).

eluents were C.P. grade chemicals. The elementary composition of the fractions is listed in Table 2.

The C/H ratios indicate that, as expected, the asphaltene fraction is the most aromatic in character and that the colourless oils appear to be composed mainly of saturated hydrocarbons. The other fractions do not seem to be sharply separated. Infra-red spectra of some of the fractions is shown in Fig. 4. Only hydrocarbon bands are present in the spectrum of the colourless oil fraction, whereas the other fractions are characterized by additional bands of non-hydrocarbon compounds and by the relatively poor resolution.

The results are in general agreement with the findings of O'Donnell (1951). He has found that the C/H ratios of the asphaltenes in asphalt varied between 0·71 and 0·82. The C/H ratio of the saturated fraction was 0·53 and he reported that the

Table 2. Elementary composition of asphaltenes, resins and oily constituents. Percentage composition

Element	Asphaltenes	Colourless oils	Dark oils	Resins	Acetone chloroform desorbed fraction
C	78·49	85·77	78·73	80·93	77·16
H	8·65	13·01	10·02	9·89	10·22
N	0·87	0·38	0·28	0·52	0·79
S	7·78	0·63	7·24	6·58	0·32
O*	4·21	0·21	3·73	2·08	11·51
C/H	0·76	0·55	0·66	0·68	0·63
Average molecular weight†	not measured	324	430	not measured	342

* By difference.

† The molecular weight determinations were made by the Rast method, and in view of the colloidal nature of petroleum their value is limited (with the possible exception of the colourless oils).

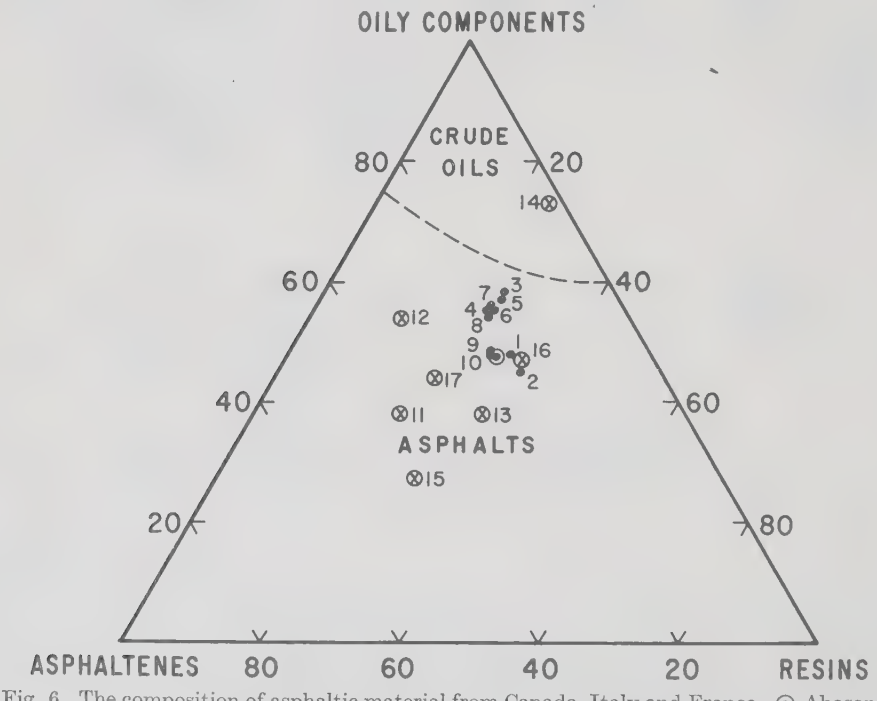


Fig. 6. The composition of asphaltic material from Canada, Italy and France. ⊙ Abasand quarry sample used in this study. (1) Abasand quarry, Peterson and Gishler (1951); (2) Bitumount, Peterson and Gishler (1951); (3–9) Bitumount, Clark (1951); (10) Abasand quarry, Clark (1951); (11–12) Abruzzi asphalt mines, Italy, Colombo and Sironi (1959); (13–15) Sicilian asphalt mines at Gela, S. Giorgio, and Ponte Bagni, Colombo and Sironi (1959); Asphalt from Alsace, France, Louis (1951); (17) Asphalt from Aquitaine, France, Louis (1951).

C/H ratios of the aromatics (similar to the dark oils) varied between 0·59 and 0·79. O'Donnell's value for resins, 0·87, was higher than the value obtained in this study. O'Donnell's work suggests that asphalts may have a moderately saturated structure.

Witherspoon (1958) reported that the ultracentrifuge sediment of a crude oil (C/H ratio 0·56) has a C/H ratio of 0·91. This could indicate that a basically aromatic nucleus can be separated with the ultracentrifuge, whereas the asphaltenes precipitated by *n*-pentane digestion contain layers of adsorbed aromatic-naphthenic and naphthenic and aliphatic molecules.

The five fractions obtained by the Kleinschmidt method were present in the following quantities: (1) asphaltenes, 22·3 per cent, (2) colourless oils, 18·4 per cent, (3) dark oils, 29·3 per cent, (4) resins and (5) the acetone–chloroform desorbed fraction, 30·0 per cent (including material not recovered from the columns). They were combined into three groups: asphaltenes, 22·3 per cent, resins, 30·0 per cent and oily constituents, 47·7 per cent. These values are plotted on Fig. 6 together with the data taken from the literature. The diagram shows that the composition of the sample used in this study is similar to other Athabasca compositions. Asphaltene analyses, however, do show a wide variation from one geographic locality to another. The Italian asphalt analyses are the result of the work of Colombo and Sironi (1959); who have also found that the method of Louis (1951), used for the analysis of the French asphalts, is comparable to the Kleinschmidt method.

Separations by Elution Chromatography

A study of separation efficiencies

Elution chromatography is often used for separating the components of petroleum. A paper by Fink *et al.* (1950), among others, defined the separation efficiency of saturated hydrocarbons from gasoline boiling range fractions. In geochemical investigations it is desirable to analyse unheated samples in order to avoid changing the original composition of the organic matter. The presence of colloidal particles in crude petroleum, however, hinders the chromatographic separations. Schwartz and Brasseaux (1958) devised a method which removed the asphaltenes from the sample by selective adsorption on different grades of silica gel packed in the columns. An attempt was made in the present study to fractionate chromatographically the entire sample, including the asphaltenes, because it was thought that the components that are locked into the micelles might be interesting parts of the overall chemical picture.

The separation efficiencies of the eluate fractions of the untreated Athabasca petroleum were studied with three different adsorbents, with two types of alumina and with one type of silica gel.* The same series of solvents were used on each column. More eluents were included in the series than it is customary in an attempt to gain more characteristic fractions. Different flow rates and variations in column geometry were studied.

Pyrex chromatographic columns of the following dimensions were used, 20 × 400 mm and 10 × 200 mm (internal diameter and lengths, respectively). The glass

* It should be noted that an adsorbent made by different manufacturers often has substantially different properties.

columns were equipped with a fritted glass disk of coarse porosity sealed in at the bottom. $CaCl_2$ drying tubes were attached to the top of the columns to prevent the entrance of moisture. Variations in the rate of flow were obtained by applying suction at the lower end of the columns through a water aspirator. When the accelerated flow rate was used, the samples were collected in a test tube, graduated to the 10-ml mark, having a side arm connected to the aspirator. During gravity flow the 10-ml fractions were simply collected in 50-ml beakers. Approximately 120 of the 10-ml fractions were taken during each run. The solvents were evaporated from the 10-ml fractions under a constant stream of air and it was ascertained that moisture did not condense in the residues.

The three adsorbents which were evaluated were the following. Silica gel, grade 923, 100–200 mesh, Davison Chemical Co., Baltimore, Maryland; aluminum oxide, trade mark "Woelm", non-alkaline (almost neutral), activity grade I., Alupharm Chemicals Inc., New Orleans, Louisiana; and aluminum oxide, No. A-540 in Fisher Chemical Index 123, Fisher Scientific Co. The adsorbents were used as received, without additional activation. The same series of solvents were used on both silica gel and alumina columns in this order: (1) *n*-heptane, (2) carbon disulphide, (3) carbon tetrachloride, (4) benzene, (5) methylene chloride, (6) chloroform, (7) diethyl ether, (8) pyridine, (9) ethyl acetate, (10) methyl alcohol and (11) ethyl alcohol. This series of solvents was adopted and modified from a series of solvents recommended by the manufacturers of "Woelm" alumina for the separation of unknown mixtures. Solvents (2)-(10) were C.P. grade,* (1) was technical grade and (11) was U.S.P. grade.

The methylene chloride extract of the McMurray petroleum was weighed after the solvent was evaporated. Next, the column was prewet with 15 ml of *n*-heptane, and the sample was dissolved in 20 ml of *n*-heptane. A slurry was obtained because most of the asphaltenes are insoluble in *n*-heptane. The slurry was quantitatively transferred onto the column in 5-ml portions, each followed by 10 ml of *n*-heptane. At least 100 ml of each of the eluents were passed through the columns, with the exception of ether which was used occasionally in larger quantities and pyridine and ethyl alcohol which were used occasionally in lesser amounts. Care was taken that the top of the column was always covered with eluent.

The *n*-heptane eluate fractions consisted of oily, colourless and semi-solid residues. During elution with carbon disulphide a dark brown band moved down the column; however, sufficiently high adsorbent to sample ratios (approximately 250/1 or higher weight ratios) prevented this band from passing through the column. Consequently, the CS_2 eluate fractions were colourless and oily residues. Benzene removed a yellow coloured substance and diethyl ether removed a brown band. The heaviest and a glossy, brownish-black fraction was obtained with pyridine elution. Every eluent brought down characteristic fractions. Those listed were found to be the most effective on both alumina and silica gel columns. The elution experiment confirmed the fact that the adsorbent to sample ratio is one of the controlling factors of separation efficiencies. Ratios lower than approximately 250/1 yielded neither reproducible results nor effective separations of the McMurray samples.

* It should be noted, however, that C.P. grade reagents may contain measurable amounts of contaminants.

The elution curves, showing the percentage recoveries obtained from Davison silica gel and Woelm alumina are shown in Fig. 7. The curves were found to be reproducible within acceptable limits of error. The silica gel and the alumina elution curves were found to be similar but not identical. The effects of different rates of flow, shown in Fig. 7, were not substantially different. One minor difference that has been observed but which is not illustrated in this diagram is the resolution

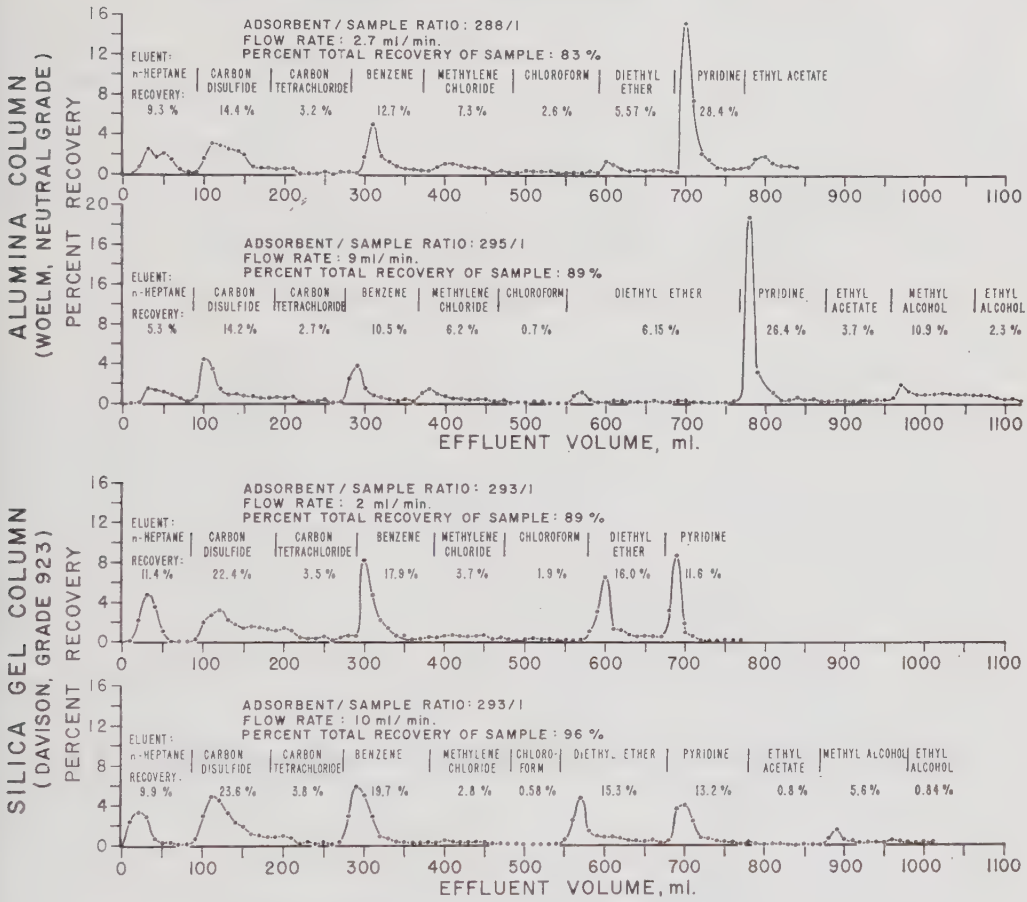

ALUMINA COLUMN
(WOELM, NEUTRAL GRADE)
PERCENT RECOVERY
ADSORBENT / SAMPLE RATIO: 288/1
FLOW RATE: 2.7 ml/min.
PERCENT TOTAL RECOVERY OF SAMPLE: 83 %
ELUENT: n-HEPTANE | CARBON DISULFIDE | CARBON TETRACHLORIDE | BENZENE | METHYLENE CHLORIDE | CHLOROFORM | DIETHYL ETHER | PYRIDINE | ETHYL ACETATE
RECOVERY: 9.3 % | 14.4 % | 3.2 % | 12.7 % | 7.3 % | 2.6 % | 5.57 % | 28.4 %
ADSORBENT / SAMPLE RATIO: 295/1
FLOW RATE: 9 ml/min.
PERCENT TOTAL RECOVERY OF SAMPLE: 89 %
ELUENT: n-HEPTANE | CARBON DISULFIDE | CARBON TETRACHLORIDE | BENZENE | METHYLENE CHLORIDE | CHLOROFORM | DIETHYL ETHER | PYRIDINE | ETHYL ACETATE | METHYL ALCOHOL | ETHYL ALCOHOL
RECOVERY: 5.3 % | 14.2 % | 2.7 % | 10.5 % | 6.2 % | 0.7 % | 6.15 % | 26.4 % | 3.7 % | 10.9 % | 2.3 %
SILICA GEL COLUMN
(DAVISON, GRADE 923)
PERCENT RECOVERY
ADSORBENT / SAMPLE RATIO: 293/1
FLOW RATE: 2 ml/min.
PERCENT TOTAL RECOVERY OF SAMPLE: 89 %
ELUENT: n-HEPTANE | CARBON DISULFIDE | CARBON TETRACHLORIDE | BENZENE | METHYLENE CHLORIDE | CHLOROFORM | DIETHYL ETHER | PYRIDINE
RECOVERY: 11.4 % | 22.4 % | 3.5 % | 17.9 % | 3.7 % | 1.9 % | 16.0 % | 11.6 %
ADSORBENT / SAMPLE RATIO: 293/1
FLOW RATE: 10 ml/min.
PERCENT TOTAL RECOVERY OF SAMPLE: 96 %
ELUENT: n-HEPTANE | CARBON DISULFIDE | CARBON TETRACHLORIDE | BENZENE | METHYLENE CHLORIDE | CHLOROFORM | DIETHYL ETHER | PYRIDINE | ETHYL ACETATE | METHYL ALCOHOL | ETHYL ALCOHOL
RECOVERY: 9.9 % | 23.6 % | 3.8 % | 19.7 % | 2.8 % | 0.58 % | 15.3 % | 13.2 % | 0.8 % | 5.6 % | 0.84 %
EFFLUENT VOLUME, ml.

Fig. 7. Elution curves of the Athabasca petroleum.

of the diethyl ether fraction into two distinct bands on alumina. This can be accomplished by applying flow rates higher than those shown in Fig. 7 and by uninterrupted flow. The recoveries from the two different sized columns were found to be similar.

The comparative elution experiment led to two basic findings. First, that the adsorbent to sample (weight) ratio has a minimum value below which effective separation is not possible. Second, that the magnitude of the eluate recoveries are influenced by the types of adsorbents and eluents used.

The separation efficiency of *n*-octadecane from the McMurray extract was studied

on alumina and silica gel columns with a C^{14}-labelled $CH_3(CH_2)_{16}C^{14}H_3$. The details of the radioactive tracer study has been described by Nagy *et al.* (1960).

The elution curve of the *n*-octadecane-1-C^{14} petroleum mixture showed the presence of some radioactivity beyond the *n*-heptane fractions. The cause for the appearance of radioactive material beyond the *n*-heptane fraction is not fully known. One reason may be the dissolution of radioactive material in high molecular weight petroleum components, another reason may be some interaction between the adsorbents and/or asphaltic components and the labelled hydrocarbon. A possible breakdown of the *n*-octadecane may be a third reason. This latter cause may also be regarded as proof of poor separation efficiencies, because the C^{14} compound was itself purified by chromatography immediately before the experiment. Brenneman *et al.* (1958) studied the effect of ultracentrifugation on crude oil by mass spectrometric techniques. They suggested that the enrichment of the bottom fraction of the centrifuged oil in *n*-paraffins may be caused by the fact that "these hydrocarbons may be part of an organized unit which sinks during centrifugation".

Analysis of the Eluate Fractions

Infra-red and ultra-violet spectroscopy of the eluate fractions

Infra-red and ultra-violet spectra were run on all eluate fractions in an attempt to determine the dominant chemical compositions, even though the elution experiments indicated that sharp separations were not attained. Infra-red spectroscopic analysis of complex organic mixtures is based on the fact, that usually the presence of certain common functional groups in different molecules results in absorbtions at characteristic wavelengths. The determination of functional groups is a suitable simplification of an otherwise rather hopeless task of analysing for a very large number of isomers. Many correlation bands (i.e. the characteristic adsorptions of a structural feature), are listed in the literature for the hydrocarbon and non-hydrocarbon components of petroleum. Anderson and Seyfried (1948); McMurray and Thornton (1952); Hastings *et al.* (1952); Lillard *et al.* (1952); Saier and Hughes (1958); Schweyer (1958), etc., listed such spectroscopic data.

The infra-red spectra are shown in Figs. 8 and 9. All of the spectra were obtained with a Perkin–Elmer, model 21, double-beam, infra-red spectrometer, using NaCl optics. The samples were run as "smears" of the dried eluate fractions, redissolved in CH_2Cl_2 and evaporated from this solution on the NaCl windows. Approximately 75 mg samples were used for each run.

The infra-red spectra of the eluate fractions of the Abasand quarry petroleum increased in complexity with the consecutive series of solvents. The *n*-heptane fractions from silica gel were characterized by the absorptions at 3·45 μ, 6·85 μ, 7·28 μ and by the occasional appearance of the 13·5 μ absorption effect. These bands may all be caused by saturated hydrocarbons only, with the exception of the one at 13·5 μ, which is thought to be caused by alkyl benzenes. Rechromatographing the *n*-heptane eluates with *n*-pentane on silica gel caused the disappearance of the 13·5 μ absorption. Consequently, one may suspect that the *n*-heptane fractions contained non-saturated hydrocarbon impurities. The *n*-heptane eluate fractions from alumina were similar, with the exception of the additional absorptions at 7·9 μ and 12·3 μ, apparent on some of the spectra. It seems that, in general, elution

with n-heptane on silica gel columns resulted in a better separation of saturated and aromatic hydrocarbons.

The fractions between n-heptane and methylene chloride, from both silica gel and alumina columns, were mainly hydrocarbons, and they apparently became more aromatic in character moving away from n-heptane. The 6·25 μ absorption

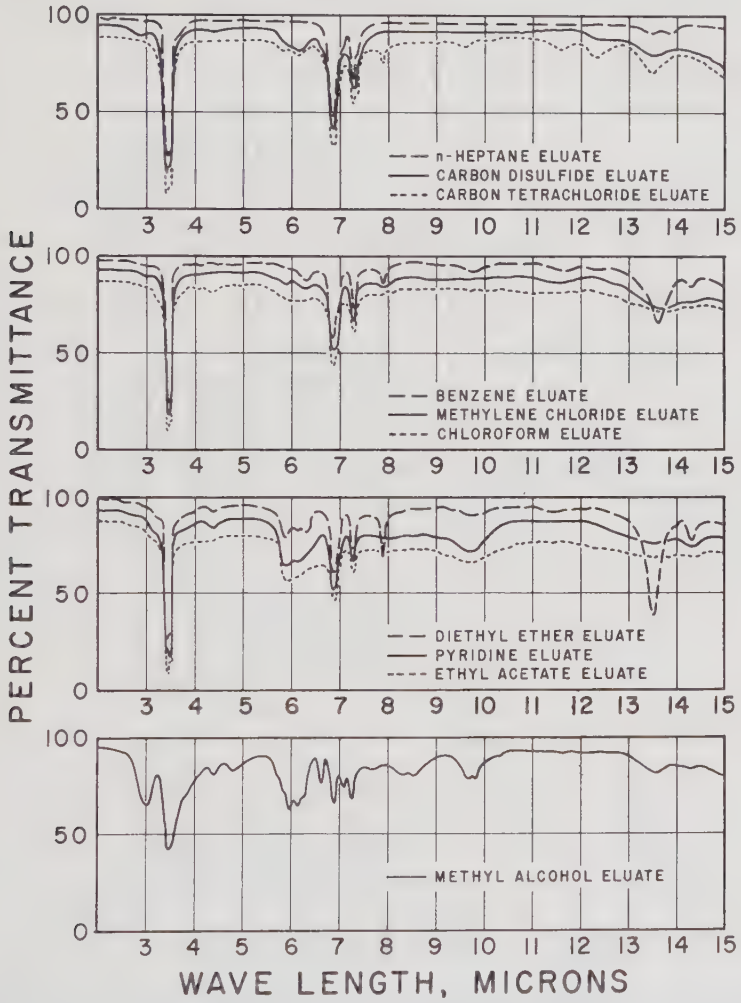


Fig. 8. Infra-red absorption spectra of the eluate fractions obtained from Davison silica gel columns. The vertical co-ordinates, representing percentage transmittance, are offset so that more than one spectrum may be presented in one figure.

effect is thought to be caused by the conjugated double bonds in aromatic structures. This absorption first appeared in the carbon disulfide fractions eluted from both alumina and silica gel columns. The first, definite appearance of the 5·85 μ carbonyl band was in the methylene chloride fractions. The ether and pyridine fractions (and the subsequent fractions) showed an abundance of non-hydrocarbon compounds.

The two chromatographic bands which were separated on alumina columns by diethyl ether when rapid and uninterrupted flow was applied showed similar spectra. Fractions after pyridine, particularly the two alcohol eluate fractions, yielded very complicated spectra. The spectra indicated only a gradual separation of the saturated

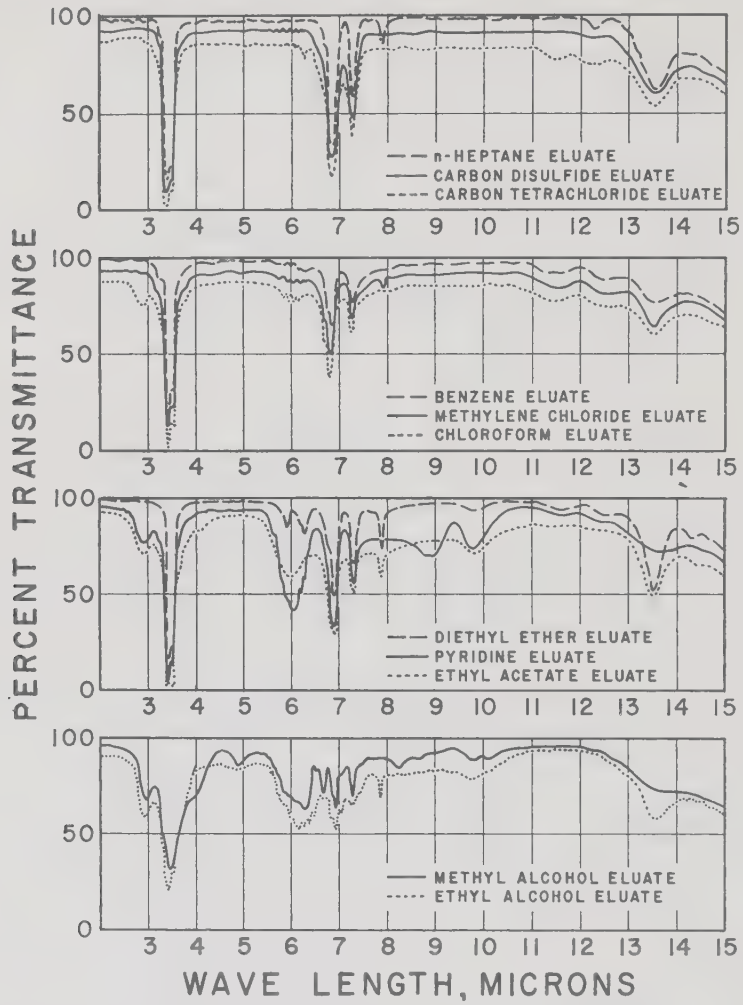


Fig. 9. Infra-red absorption spectra of the eluate fractions obtained from Woelm aluminium oxide. The vertical co-ordinates, representing percentage transmittance, are offset so that more than one spectrum may be presented in one figure.

and aromatic hydrocarbons and of the non-hydrocarbon compounds. This observation is supported by the fact that, for example, the elementary analysis of the *n*-heptane eluate fraction from alumina contained little or no sulphur, whereas, the ether fraction contained 6·57 per cent sulphur and the pyridine fraction 5·32 per cent. The ether fraction from a silica gel column contained 3·70 per cent sulphur. The amount of oxygen, determined by difference, was approximately 10 and 7 per

cent in the ether and pyridine fractions, respectively, from alumina. In general, the amount of nitrogen was found to increase toward the pyridine fractions. One of the pyridine fractions showed more than 1 per cent nitrogen content.

Ultra-violet spectra were run on all fractions in a Perkin–Elmer, "Spectracord", Model 400, ultra-violet, recording spectrometer. Compounds containing aromatic ring systems were found to be present in all chromatographic fractions eluted from both alumina and silica gel columns. The spectrum of the *n*-heptane eluate fractions from silica gel indicated the presence of some aromatic impurities. The benzene eluates showed absorptions characteristic of benzenes, naphthalenes and phenanthrenes. The spectra of the methylene chloride and of the subsequent fractions showed broad bands and a general gradient in slope toward the longer wavelengths. Such features are often taken as general indications of oxygen, sulphur and nitrogen containing compounds. The ultra-violet spectra also indicate that the chromatographic method did not effect sharp separations.

Mass spectrum of a fraction of the n*-heptane eluate, rechromatographed with* n*-pentane*

In recent years mass spectrometric methods have been successfully applied to the analysis of high molecular weight organic compounds. The mass spectrometric analysis is based on the fact that the organic molecules are transformed into organic ions in the mass spectrometer upon bombardment with electrons. The ions, consequently, are sorted out by the instrument according to their mass to charge (m/e) ratios. Not only does an organic molecule, such as the *n*-paraffin hydrocarbon, *n*-tetracosane, yield a characteristic ion by the loss of a single electron (i.e. the "parent peak" on the mass spectrum), but it is also broken up into a characteristic *series* of fragment ions (i.e. fragment peaks).

$$C_{24}H_{50} \xrightarrow{\text{electron bombardment}} \underset{\text{parent peak}}{C_{24}H_{50}^{+}} \quad (m/e = 338)$$

and

$$C_{24}H_{50} \xrightarrow{\text{electron bombardment}} \underset{\text{fragment peak}}{C_{4}H_{9}^{+}} \quad (m/e = 57)$$

n-Tetracosane, and heavy paraffins in general, are characterized by pronounced fragment peaks of C_nH_{2n+1} in the C_2 to C_6 range.

Spectra of unknown mixtures are identified by comparison with the spectra of known compounds. Mass spectra are available on several of the pure hydrocarbons which were synthesized by the investigators of API Research Project 42. Quantitative analysis of hydrocarbon mixtures may be accomplished by a matrix computation method based on the characteristic fragment peaks of the pure compounds. Depending on the peaks used in the calculations, one speaks of the "parent" and "fragment peak" methods of analysis.

It is both customary and convenient to list the spectrum of hydrocarbons in a grid type analytical form, such as shown in Table 3. This grid pattern, proposed by Clerc *et al.* (1955) and by O'Neal *et al.* (1955), usually consists of fourteen vertical columns and several horizontal rows. The columns are characterized by

Table 3. Mass spectrum of a fraction of the n-heptane eluate from silica gel, rechromatographed with n-pentane on silica gel

Carbon number n	Mass series (z in C_nH_{2n+z})														Carbon number n
	$z=-11$	$z=-10$	$z=-9$	$z=-8$	$z=-7$	$z=-6$	$z=-5$	$z=-4$	$z=-3$	$z=-2$	$z=-1$	$z=0$	$z=+1$	$z=+2$	
3								...	...	...	...	...	...	...	3
4	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	4
5	...	...	...	...	...	...	...	...	3578	1235	10819	2237	7482	19	5
6	...	5	2	1	48	20	951	974	17056	2122	9605	1354	4949	35	6
7	27	...	3	...	423	178	1536	1301	9926	2796	9231	827	1620	15	7
8	32	31	39	44	464	232	1635	1184	7894	2196	7073	678	1147	23	8
9	51	33	92	59	454	250	1898	1060	6320	1778	4759	620	835	28	9
10	52	31	133	60	424	248	2138	1012	3980	1004	2045	442	630	34	10
11	49	29	132	59	416	295	2351	862	2817	675	1216	342	452	33	11
12	41	25	114	57	425	290	2105	658	2298	561	840	282	357	21	12
13	38	24	104	60	509	289	1754	612	1923	508	641	255	288	17	13
14	39	23	108	72	667	323	2676	546	1518	426	461	223	225	14	14
15	34	23	123	75	692	277	1086	406	980	364	356	182	185	15	15
16	38	24	149	90	973	499	959	315	787	317	274	152	154	14	16
17	42	27	163	84	637	384	766	272	657	276	220	127	128	23	17
18	52	35	196	85	496	256	677	262	570	265	184	116	114	15	18
19	58	32	206	115	566	246	733	266	483	248	147	105	98	15	19
20	61	32	169	92	405	197	454	261	392	241	114	94	89	16	20
21	60	39	161	100	398	217	379	252	319	228	93	82	77	18	21
22	57	40	145	100	313	205	340	227	255	95	105	66	67	22	22
23	53	41	129	99	272	205	286	229	204	179	60	61	56	27	23
24	47	43	113	98	225	190	241	211	161	159	46	56	46	29	24
25	42	43	101	95	192	163	193	185	126	133	39	47	41	29	25
26	41	42	126	91	193	151	152	160	94	112	32	38	34	29	26
27	44	46	141	118	194	193	135	142	74	92	26	33	27	24	27
28	33	41	108	112	169	172	101	125	57	78	22	27	23	23	28
29	30	43	97	142	142	217	85	121	44	65	16	23	18	21	29
30	23	41	71	134	87	177	56	96	32	52	11	20	14	17	30
31	20	34	49	97	56	108	40	67	24	41	10	16	11	14	31
32	15	28	38	71	43	78	29	51	18	33	7	12	9	11	32
33	11	23	26	51	31	58	23	41	12	26	5	10	7	9	33
34	10	18	20	39	22	44	15	31	9	20	4	8	5	8	34
35	7	15	13	31	15	33	11	24	6	15	3	6	4	7	35
36	5	12	9	20	9	22	7	17	4	11	3	5	3	5	36
37	4	9	6	15	7	15	5	12	3	8	1	4	2	4	37
38	3	7	4	10	5	11	3	9	2	6	1	3	1	4	38
39	2	6	3	8	3	9	2	7	1	5	1	3	1	4	39
40	1	5	2	6	2	6	2	5	1	3	1	2	1	2	40
41	1	3	1	4	1	4	1	3	...	2	...	1	...	1	41
42	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	42
43	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	43
44	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	44
45	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	45

the mass series, $z = +2$, $z = +1$, $z = 0$, $z = -1$, etc., where z is the value from the hydrocarbon formula, C_nH_{2n+z}. Each row is characterized by a constant carbon number, n. The analytical convenience of this grid is apparent when one considers that the parent peaks of all n-paraffins are grouped in column $z = +2$; (i.e. C_nH_{2n+2}). Other compounds are restricted to other columns. The m/e values increase consecutively by a value of one when proceeding from left to right along a horizontal row. The m/e values increase by increments of fourteen from top to bottom along a vertical column. In addition to the characteristic paraffin peaks, parent and fragment peaks of 1-, 2-, 3-, 4-, etc. ring naphthenes can also be identified in the saturated hydrocarbon spectra. Hood and O'Neal (1959) noted that essentially all of the rings in a saturated hydrocarbon molecule (below approximately C_{40}, and containing no more than three or possibly four rings per molecule) are present in a single fused-ring nucleus. Meinschein and Kenny (1957) among others, noted that tetracyclic hydrocarbons show strong peaks at twenty-seven, twenty-eight and twenty-nine carbon atoms in column $z = -6$. The large fragmentation peaks in the spectra of monocyclic hydrocarbons appear in the C_nH_{2n-1} and in the C_nH_{2n-2} columns.

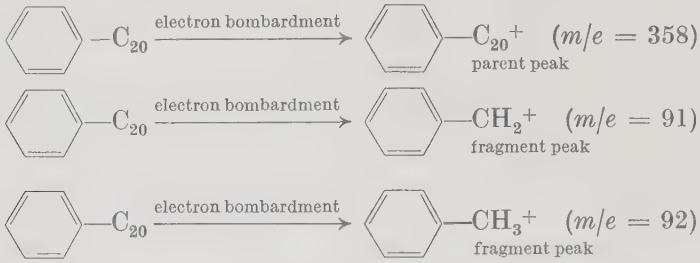
n-Heptane eluate fractions of the McMurray extract obtained from silica gel columns were rechromatographed with n-pentane on silica gel in order to remove aromatic hydrocarbon impurities. The rechromatographed fractions were transparent, colourless, viscous and oily residues, which corresponded approximately to 9 per cent of the total organic extract. The purity of the rechromatographed fractions was checked with infra-red spectroscopic methods. There were no aromatic hydrocarbon bands present in the fractions. The isotope corrected peak heights are shown in the spectrum in Table 3. The spectra were not run in this laboratory.

The spectra show that paraffins, and single-ring to six-ring naphthenes are present in the McMurray eluate fraction. The naphthenes are much more abundant in the sample than the paraffin hydrocarbons. In addition to the spectral features which have already been discussed, certain other peaks should also be noted. Strong peaks at sixteen carbon atoms in columns $z = -6$ and $z = -7$ are probably caused by tetracyclic hydrocarbons of the sterane type. Meinschein (1957) was the first to point out that the tetracyclic hydrocarbons are of the sterane type and that penta- and hexa-cyclic compounds were genetically related to the steranes. Strong peaks in column $z = -8$ at twenty-seven, twenty-eight, twenty-nine and thirty carbon atoms are probably due to pentacyclic hydrocarbons. The mass spectrum shown in Table 3 is similar to the spectra of the paraffin-naphthene fractions of many petroleums. However, the reproducibility of the saturated hydrocarbon spectra of the Abasand quarry sub-samples was not quite as good as anticipated.

Mass spectrum of the benzene eluate fraction

The mass spectrometry of aromatic hydrocarbons is based on the same process of parent and fragment ion formation. O'Neal and Wier (1951) examined the fragment ion series of alkyl benzenes. They found that mono-n-alkyl benzenes yield a parent ion peak in the C_nH_{2n-6} column. A fragment ion peak, which is caused by the loss of all of the alkyl chain except the methylene group attached to the benzene ring, is in the C_nH_{2n-7} column and a peak due to the same fragment ion after

accepting a hydrogen atom is in the C_nH_{2n-6} column. This is illustrated by the fragmentation of *n*-eicosyl benzene,



The aromatic rings themselves in the aromatic compounds, as well as the carbon atoms adjacent to the rings, usually do not show appreciable fragmentation.

Hood *et al.* (1959) came to the conclusion that the alkyl benzenes which contain one long chain substituent and zero to four methyl substituents are the common constituents of heavy petroleum components. The mass spectrum shown in Table 4 indicates that alkyl benzenes are also prominent components of the McMurray crude oil. The very strong peak at nine carbon atoms in the $z = -7$ column corresponds to the strongest alkyl benzene peak in the C_nH_{2n-7} series in the spectrum of a monoaromatic concentrate (40 per cent alkyl benzenes) from a medium-viscosity lubricating oil distillate, studied by Hood, Clerc and O'Neal.

The spectrum shown in Table 4 was prepared from a benzene eluate fraction of the McMurray extract, eluted from a silica gel column. The isotope corrected peak heights are tabulated in the familiar grid type pattern. Because non-hydrocarbon impurities were present in this fraction, the interpretation of the mass spectrum is more difficult than at the previous occasion. Nevertheless, it can be said that the fraction is composed predominantly of alkyl and *cyclo*alkyl benzenes and also probably of substituted naphthalenes. It is likely that phenanthrenes, benzothiophenes, and thiophenophenanthrenes are also present. The latter two are sulphur compounds. The spectrum is similar to the spectra of the aromatic fractions of many crude oils. The benzene eluate fraction corresponded approximately to 18 per cent of the entire McMurray extract. The reproducibility of the aromatic hydrocarbon spectra was better than that of the saturated hydrocarbon spectra.

Mass spectrum of a fraction of the pyridine eluate, rechromatographed with ether

The pyridine eluate fraction obtained from a neutral grade Woelm alumina column was rechromatographed with diethyl ether on acid grade (anionotropic) Woelm alumina. The pyridine eluate was rechromatographed in an attempt to obtain a fraction of less complex composition. The spectrum, however, indicated that the rechromatographed fraction was still a complex mixture. The McMurray spectrum is shown in the analytical grid form in Table 5. The usefulness of the grid pattern is somewhat limited in the non-hydrocarbon fractions. The spectrum will be discussed in terms of *m/e* values rather than in terms of carbon numbers.

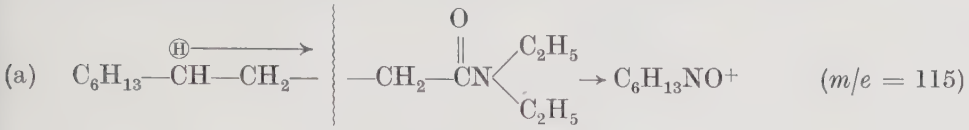
The parent and fragment ions of non-hydrocarbons are also the results of electron bombardment. Gilpin (1959) described the fragmentation of aliphatic amides. A strong fragment peak is present in the spectra of some of these amides

Carbon number n	Mass series (z in C_nH_{2n+z})														Carbon number n
	$z=-11$	$z=-10$	$z=-9$	$z=-8$	$z=-7$	$z=-6$	$z=-5$	$z=-4$	$z=-3$	$z=-2$	$z=-1$	$z=0$	$z=+1$	$z=+2$	
3															3
4	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	4
5	...	...	...	...	...	...	...	...	1579	435	3114	634	1525	121	5
6	596	206	215	170	578	161	1050	295	2571	651	1997	500	1017	86	6
7	544	98	191	72	1356	208	1268	431	2698	567	1664	451	715	210	7
8	774	139	312	277	1832	353	1272	469	1991	442	1323	410	826	297	8
9	1333	270	677	349	2037	476	1171	531	1424	408	1217	406	933	749	9
10	1575	406	926	418	2151	583	1158	383	916	328	930	349	1243	629	10
11	1442	487	1204	320	1270	471	1229	324	752	443	913	437	1377	568	11
12	1245	481	1093	403	1420	518	1102	266	1003	394	1039	448	1586	486	12
13	1089	385	952	419	1555	505	915	648	982	501	1077	451	1369	462	13
14	862	317	801	357	1395	460	1170	583	1116	777	1161	430	1004	428	14
15	751	288	712	618	1063	510	1023	735	1234	1207	1242	554	1005	399	15
16	764	269	1056	451	1027	701	1028	899	1209	1313	1155	454	881	523	16
17	693	586	993	595	993	812	915	1093	1013	1129	1138	452	1039	474	17
18	797	632	959	874	990	915	853	1069	914	948	937	698	836	550	18
19	717	765	833	1095	904	901	732	985	935	716	1010	675	732	637	19
20	678	793	750	1042	820	795	663	948	895	720	895	687	669	700	20
21	627	772	686	859	708	761	633	736	775	659	744	690	595	663	21
22	545	724	614	741	615	732	557	626	682	606	630	641	481	617	22
23	461	664	525	659	561	642	527	531	676	556	560	607	393	573	23
24	391	594	455	545	488	560	490	476	534	497	460	538	324	513	24
25	335	486	404	444	435	504	408	442	448	465	398	496	286	466	25
26	293	427	342	416	365	440	350	385	381	408	340	431	258	422	26
27	254	376	295	380	305	381	281	348	310	361	272	384	204	376	27
28	212	327	245	340	257	341	248	311	260	333	223	356	172	336	28
29	181	290	201	300	207	297	198	285	214	286	173	299	139	277	29
30	150	256	156	264	160	262	160	252	171	254	132	266	105	245	30
31	114	222	118	241	127	234	131	218	131	207	100	215	86	210	31
32	86	184	93	210	96	217	101	168	110	170	84	184	68	169	32
33	70	159	66	162	70	183	72	151	79	138	58	149	51	139	33
34	52	128	50	132	51	141	52	120	52	121	42	123	37	117	34
35	40	109	37	107	35	108	35	101	30	93	33	95	22	82	35
36	36	75	27	81	28	78	36	72	25	74	25	71	19	72	36
37	14	66	21	66	13	67	19	64	19	57	17	58	14	54	37
38	14	52	16	51	14	47	9	45	10	49	8	47	11	44	38
39	...	5	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	39
40	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	40
41	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	41
42	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	42
43	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	43
44	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	44
45	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	45

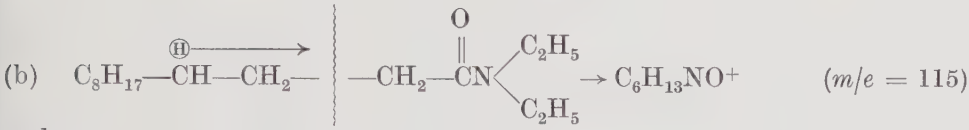
Table 5. Mass spectrum of pyridine eluate fraction from alumina (neutral grade) rechromatographed with diethyl ether on (acid grade) alumina column

Carbon number n	Mass series (z in C_nH_{2n+z})														Carbon number n
	$z=-11$	$z=-10$	$z=-9$	$z=-8$	$z=-7$	$z=-6$	$z=-5$	$z=-4$	$z=-3$	$z=-2$	$z=-1$	$z=0$	$z=+1$	$z=+2$	
3								...	...	...	...	...	...	...	3
4	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	4
5	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	5
6	...	...	...	...	...	...	...	7133	4194	3559	8413	2640	6770	431	6
7	568	522	890	798	10,138	5860	1335	1307	4818	3216	9425	1779	2549	577	7
8	794	496	907	1494	23,378	1341	1228	967	3417	1978	5873	1455	1854	417	8
9	1059	525	768	553	1152	879	1354	17,874	1895	1086	3187	901	1299	718	9
10	560	266	456	350	754	367	1123	612	1430	691	1526	694	1053	295	10
11	442	254	554	240	534	364	1341	566	1318	867	1153	756	945	238	11
12	452	248	466	238	538	300	5014	200	1830	692	1890	666	877	272	12
13	394	222	402	228	587	437	741	1142	1382	893	1054	1342	734	247	13
14	344	196	375	213	773	316	1031	575	959	697	669	511	629	276	14
15	316	211	363	432	583	307	765	421	715	492	661	528	591	239	15
16	340	167	503	282	588	387	854	409	696	422	552	447	500	292	16
17	299	241	409	278	450	277	428	324	670	413	470	463	542	255	17
18	308	236	349	271	370	287	380	292	472	373	425	574	457	256	18
19	284	244	302	290	299	276	337	268	453	386	532	510	669	993	19
20	270	385	252	315	247	275	292	323	373	397	433	460	367	266	20
21	176	218	182	239	234	205	283	252	257	364	253	362	289	267	21
22	174	209	167	205	175	239	224	226	233	324	208	320	224	173	22
23	124	165	141	182	165	197	167	210	164	296	156	267	178	140	23
24	117	159	134	175	129	183	141	186	161	238	132	222	159	130	24
25	139	122	127	162	116	185	117	212	116	183	117	183	117	140	25
26	100	146	112	313	114	235	114	159	122	160	121	145	111	120	26
27	97	132	115	154	100	250	79	131	101	151	94	138	98	123	27
28	81	135	91	131	85	126	79	149	87	132	77	107	71	103	28
29	66	111	62	111	62	119	67	109	69	102	79	99	79	99	29
30	72	94	52	107	55	113	68	94	80	98	64	96	66	88	30
31	46	88	54	99	57	90	74	99	41	103	70	107	53	91	31
32	59	82	75	76	84	74	77	112	78	109	64	107	59	95	32
33	63	101	60	87	79	81	...	7	...	...	...	...	...	...	33
34	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	34
35	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	35
36	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	36
37	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	37
38	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	38
39	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	39
40	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	40
41	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	41
42	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	42
43	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	43
44	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	44
45	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	45

at $m/e = 115$.* The fragment ions develop through a process involving the rearrangement of a hydrogen atom to the amide portion of the molecule. The fragmentation is illustrated by the following examples, (a) N:N-diethyl decanamide; (b) N:N-diethyl dodecanamide, and (c) N-butyl octadecanamide.

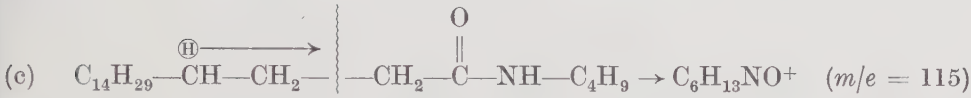


(a) $C_6H_{13}—CH—CH_2—CH_2—CN(C_2H_5)_2 \rightarrow C_6H_{13}NO^+$ $(m/e = 115)$



(b) $C_8H_{17}—CH—CH_2—CH_2—CN(C_2H_5)_2 \rightarrow C_6H_{13}NO^+$ $(m/e = 115)$

and



(c) $C_{14}H_{29}—CH—CH_2—CH_2—C(=O)—NH—C_4H_9 \rightarrow C_6H_{13}NO^+$ $(m/e = 115)$

The peak at $m/e = 115$ ($z = 11$, $n = 9$) is fairly prominent in the McMurray spectrum. The spectra of pure amides, as well as the spectra of some other nitrogeneous compounds are listed in Table 6. The presence of the amides cannot be ascertained in the sample because of the absence of intense peaks above $m/e = 115$ in the amide spectra in Table 6. Interference by other compounds below 115 mass to charge ratios in the McMurray spectrum is another reason of the analytical difficulties. The blackout of the spectrum below $m/e = 80$ is a further hindrance to the amide analysis.

Table 7 shows the mass spectrum of a chromatographic fraction of a heating oil distillate, reported by SAUER *et al.* (1952). Their eluate fraction was prepared by a chromatographic process which was somewhat similar to the procedure used in the present study. The spectra shown in Tables 6 and 7 formed the basis of the interpretation of the McMurray spectrum.

High ion intensities in the $z = -5$ column may indicate the presence of pyridines. 2:4-Dimethyl pyridine (Table 6) has a major peak at $m/e = 107$, ($z = -5$, $n = 8$). In addition to this, major pyridine peaks also occur at 121, 135, 149, etc., m/e values (Table 7). The identification of pyridines is difficult because cresols also have major peaks at these same values. Sizable peaks of the $z = -4$ series at 106, 120, 134, 148, etc., however, point to the presence of pyridines. The intensity relationship between peaks 107 and 106 of 2:4-dimethyl pyridine should be noted in Table 6. In the McMurray spectrum the following relationship was observed: (The first value in each pair represents the m/e ratios and the second one the ion intensities.) 107 at 1228, 106 at 1341; 121 at 1354, 120 at 879; 135 at 1123, 134 at 367; 149 at 1341: 148 at 364, etc.; Because it is not known to what extent the peaks in column $z = -6$ are affected by non-pyridine interference a definite assignment is not possible. The even m/e peaks are, in addition, not outstandingly strong when compared with

* It should be noted, however, that certain impurities derived from some commercial plastics, etc., also yield a strong peak at $m/e = 115$. This was one of the several reasons why an amide analysis was *not* attempted with the McMurray spectra.

Table 6. Selected mass spectral features of some nitrogenous compounds*

m/e	Relative intensity†							
	2:4-Dimethyl pyridine	N-*n*-Butyl pyrrole	1:3-Dimethyl indole	2:6-Dimethyl quinoline	Carbazole	N-Butyl octadecanamide	N:N-Diethyl decanamide	N:N-Diethyl dodecanamide
81	...	100	...	...	...	...	...	...
85	...	...	...	...	...	3	2	2
86	...	...	...	...	...	7	10	8
87	...	...	...	...	...	3	8	6
88	...	...	...	...	...	0·3	0·5	0·5
99	...	...	...	...	...	1	0·1	0·4
100	...	...	...	...	...	11	40	33
101	...	...	...	...	...	1	3	3
105	3·9	0·21	0·16	0·12	0·27	...	...	...
106	37·6	0·72	0·10	0·07	0·11	...	...	...
107	100	0·23	0·04	0·05	0·18	...	...	...
108	7·9	2·18	0·01	0·01	0·14	...	...	...
109	...	0·22	0·03	0·04	0·34	...	...	...
114	...	...	...	...	...	0·7	2	2
115	...	...	...	...	...	100	100	100
116	...	...	...	...	...	8	7	7
120	...	0·21	0·02	0·02	0·04	...	...	...
121	...	0·17	0·01	0·02	0·15	...	...	...
122	...	3·95	0·01	0·02	0·11	...	...	...
123	...	35·00	0·02	0·03	0·14	...	...	...
128	...	...	3·55	4·02	0·38	23	33	29
129	...	...	3·89	2·34	0·14	4	5	5
130	...	...	3·96	2·37	0·06	...	...	...
131	...	...	0·60	0·95	0·07	...	...	...
134	...	...	0·05	0·01	0·05	...	...	...
135	...	...	0·05	0·02	0·11	...	...	...
136	...	...	0·03	0·01	0·12	...	...	...
137	...	...	...	0·02	0·74	...	...	...
142	...	...	2·36	8·80	0·11	4	7	6
143	...	...	8·77	1·59	0·07	0·9	1	1
144	...	...	100	0·13	0·04	...	...	...
145	...	...	71·9	0·01	0·09	...	...	...
148	...	...	...	<0·01	0·02	...	...	...
149	...	...	...	0·01	0·07	...	...	...
150	...	...	...	0·02	0·09	...	...	...
151	...	...	...	0·09	0·21	...	...	...
155	...	...	...	...	...	...	0·7	0·1
156	...	...	...	32·6	0·03	2	2	2
157	...	...	...	100	0·06	1	0·6	0·9
158	...	...	...	12·8	0·02	...	...	...
159	...	...	...	1·08	0·05	...	...	...
162	...	...	...	...	0·07	...	...	...
163	...	...	...	...	0·21	...	...	...
164	...	...	...	...	2·02	...	...	...
165	...	...	...	...	2·46	...	...	...
166	...	...	...	...	14·2	...	...	...
167	...	...	...	...	100	...	...	...
170	...	...	...	...	...	2	4	3
171	...	...	...	...	...	1	0·6	0·7
184	...	...	...	...	...	4	2	2
185	...	...	...	...	...	0·8	0·4	0·4
197	...	...	...	...	...	1	...	...
198	...	...	...	...	...	3	2	2
199	...	...	...	...	...	0·6	0·8	0·4
226	...	...	...	...	...	2	1	2
227	...	...	...	...	...	0·4	6	0·6
239	...	...	...	...	...	2	...	...
240	...	...	...	...	...	2	...	0·6
241	...	...	...	...	...	0·4	...	0·1
255	...	...	...	...	...	...	...	4

* The 2:4-dimethyl pyridine to carbazole peaks were selected from the partial mass spectra published by Sauer *et al.* (1952) and the amide peaks from those of Gilpin (1959). Mass to charge ratios below 81 are not listed because of the blackout of the McMurray spectra below the value of 80.

† The intensities in the three amide mass spectra may be compared with each other, and the intensities within the 2:4-dimethyl pyridine and carbazole group may be compared.

Table 7. Mass spectrum of a petroleum fraction, after SAUER *et al.* (1952)

m/e	Ion intensity	Type of compound
106	107	pyridine
107	59	pyridine
108	15	pyrrole
109	18	pyrrole
120	118	pyridine
121	110	pyridine
122	27	pyrrole
123	17	pyrrole
128	77	quinoline
129	60	quinoline
130	87	indole
131	67	indole
134	81	pyridine
135	199	pyridine
136	42	pyrrole
137	21	pyrrole
142	111	quinoline
143	218	quinoline
144	110	indole
145	75	indole
148	44	pyridine
149	106	pyridine
150	108	pyrrole
151	65	pyrrole
156	139	quinoline
157	207	quinoline
158	73	indole
159	42	indole
162	31	pyridine
163	57	pyridine
164	48	pyrrole
165	117	pyrrole and carbazole
166	56	carbazole
167	42	carbazole
170	64	quinoline
171	95	quinoline
172	34	indole
173	22	indole
176	28	pyridine
177	26	pyridine
178	37	pyrrole

Table 7—(*contd.*)

m/e	Ion intensity	Type of compound
179	66	pyrrole and carbazole
180	208	carbazole
181	77	carbazole
184	43	quinoline
185	38	quinoline
186	16	indole
187	13	indole
190	16	pyridine
191	29	pyridine
192	27	pyrrole
193	58	pyrrole and carbazole
194	135	carbazole
195	65	carbazole
198	49	quinoline
199	25	quinoline
200	11	indole
201	8	indole
204	9	pyridine
205	12	pyridine
206	13	pyrrole
207	27	pyrrole and carbazole
208	47	carbazole
209	30	carbazole
212	31	quinoline
213	13	quinoline
214	6	indole
215	6	indole
218	7	pyridine
219	5	pyridine
220	5	pyrrole
221	9	pyrrole and carbazole
222	11	carbazole
223	10	carbazole

other peaks in this part of the spectrum. Consequently, it is not possible to determine whether the sizable peaks in column $z = -5$ are caused by cresols or by pyridines. Because of the chemical nature of the eluate fraction and because of the overall spectral features, one may speculate that the latter type of compounds is the more likely cause.

The McMurray spectrum has at least two other columns which show series of strong ion intensities. These are columns $z = -1$ and $z = -3$. Carbazoles give a series of peaks at $m/e = 166$, 167, 180, 181, 194, 195, etc. The odd values are in column $z = -1$. Pyrroles are characterized by peaks at $m/e = 108$, 109, 122, 123,

136, 137, 150, 151, 164, 165, 178, 179, 192, 193, 206, 207, etc.; the odd *m/e* values are in column $z = -3$. Pyrroles and carbazoles may be present in the McMurray petroleum.

Judging from the spectra in Table 5, pyrroles appear to be more likely constituents, than the carbazoles. The characteristic peaks of indoles and quinolines, (columns $z = -9$ and $z = -11$, respectively), were absent. Consequently, it was concluded that these two compounds are not present in significant quantities in the chromatographic fraction.

Conclusions

The spectroscopic analyses supply further evidence that the semi-solid organic material in the McMurray formation is a petroleum. The compound types which were identified (or which were tentatively identified) are all typical petroleum constituents (Table 8). No component was found which is not known to occur in petroleum. The Abasand quarry sample is characterized by the abundance of aromatic type compounds and of non-hydrocarbons. The high sulphur content and the high asphaltene content are interesting properties of the sample.

The Athabasca petroleum deposit is a rather unusual occurrence because of the highly viscous nature of the organic matter, because of the high sulphur content and, last but not least, because of the unusually large size of the deposit. The analytical results are presented in this paper without offering any hypothesis regarding the origin of the petroleum. The geochemical significance of this analysis and of the experiments which are now under way will be discussed in detail at a later date. The authors are of the opinion that the information which is currently available is still too meagre to permit a serious discussion of the origin of such a vast and complex deposit. The only comment, which may be justified at this time is a simple one. The chemical information available to date does not call for unusual and exotic modes of formation, and there are simple, chemical and geological processes described in the literature which are capable of transforming a fluid crude oil into a semi-solid asphalt. This study represents a part of an investigation of the chromatographic type fluid flow through the sedimentary rock strata.

Summary

The shale and sandstone members of the Lower Cretaceous McMurray formation are impregnated with semi-solid organic matter. The organic content of a McMurray sandstone from the Abasand quarry was extracted with methylene chloride at room temperature. The extract contained approximately 22 per cent asphaltenes and it was found to be abundant in residuum upon distillation to 350°C temperature at atmospheric pressure. The extract was fractionated by elution chromatography. The eluate fractions were reproducible but sharp separations were not obtained. The eluate fractions were characterized by infra-red and ultra-violet spectroscopy. Mass spectrometric analyses of the *n*-heptane, benzene and pyridine eluate fractions led to the identification of the following hydrocarbon constituents: paraffins, naphthenes, alkyl benzenes, *cyclo*alkyl benzenes, naphthalenes and phenanthrenes. In addition to these the following non-hydrocarbon components may also be present: pyridines, pyrroles, carbazoles, benzothiophenes and thiophenophenanthrenes. The organic material in the McMurray formation is a petroleum.

Table 8. Components and possible components found in the Athabasca petroleum in the vicinity of McMurray, Alberta

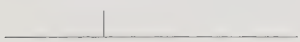
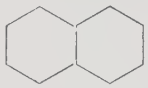
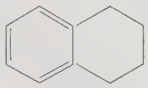
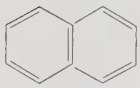
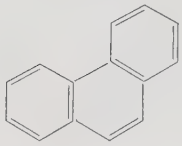
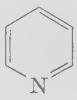
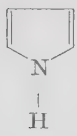
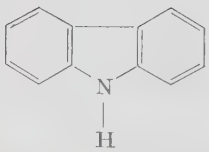
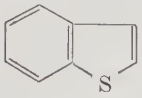
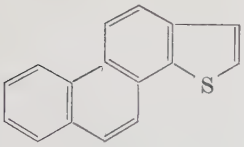
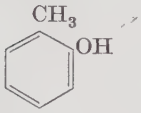
Structure	Type of compound	Remarks
Hydrocarbons		
	n-paraffins	present in sample
	*iso*paraffins	present in sample
	monocyclic naphthenes	relatively common
	condensed naphthenes	common constituents
	alkyl benzenes	common constituents
	*cyclo*alkyl benzenes	common constituents
	naphthalenes	present in sample
	phenanthrenes	present in sample
Non-hydrocarbons		
	pyridines	possible constituents
	pyrroles	likely to be present
	carbazoles	some possibility that they may be present in the analysed fraction

Table 8—(*contd.*)

Structure	Type of compound	Remarks
Non-hydrocarbons—(contd.)		
	benzothiophenes	possible constituents
	thiophenophenanthrenes	possible constituents
	cresols	some possibility that they might be present, identification uncertain

Acknowledgements –The authors wish to acknowledge the support of the National Science Foundation for the investigation of chromatographic type fluid flow in the sedimentary rock strata. The present study is a part of this investigation, i.e. a study of field evidence of geological chromatography. The samples were obtained through the courtesy of Mr. M. A. Carrigy of the Research Council of Alberta, Edmonton, Alberta, Canada. The authors would also like to thank Mr. Carrigy for his helpful comments during the course of the study and for his critical reading of the manuscript. Dr. G. W. Hodgson of the Research Council of Alberta also offered many helpful comments regarding this research. The authors would like to express their appreciation to Dr. W. G. Meinschein of the Esso Research and Engineering Company, Linden, New Jersey and to Dr. A. Hood of the Shell Research and Development Company, Houston, Texas, for their help in interpreting the mass spectra and for their critical reading of the manuscript. The authors would like to thank the Rev. Yvan Belanger, Miss Josefina Lugay, and Mr. R. Morrissey, all of Fordham University, for their help in obtaining the X-ray diffraction patterns, rock analysis and infra-red spectra. The elementary analyses of the organic samples were performed by the microanalytical laboratories of Drs. Weiler and Strauss, in Oxford, England.

References

Anderson J. A. and Seyfried W. D. (1948) Determination of oxygenated and olefin compound types by infrared spectroscopy. *Analyt. Chem.* **20,** 998–1006.

Ball M. W. (1941) Development of the Athabasca Oil Sands. *Trans. Canad. Inst. Min. Met. Eng.* **44,** 58–91.

Ball J. S., Whisman M. L. and Wenger W. J. (1951) Nitrogen content of crude petroleums. *Industr. Engng. Chem.* **43,** 2577–2581.

Brenneman M. C., Wanless G. G. and Witherspoon P. A. (1958) *Effect of Ultracentrifugation on Crude Oil.* Paper presented before the Annual Meeting of the ACS in Chicago, Illinois.

Carrigy M. A. (1959a) *Geology of McMurray Area, Alberta.* Map 26, Research Council of Alberta, Geological Division.

Carrigy M. A. (1959b) The significance of a grain size classification of the McMurray Formation, Alberta. Preprint, *Fifth World Petroleum Congress, New York* Section 1, Paper 31.

Carrigy M. A. (1959c) Personal Communication.

Carrigy M. A. and Zamora W. J. (1960) *The Athabasca Oil Sands; Oil Fields of Alberta.* Alberta Society of Petroleum Geologists, Calgary.

Clark K. A. (1951) Guide to the Alberta Oil Sand Area along the Athabasca River between McMurray and Bitumount and to the oil-sand separation plant of the Government of Alberta at Bitumount. *Proceedings, Athabasca Oil Sands Conference* pp. 343–366. Government of Alberta.

Clerc R. J., Hood A. and O'Neal M. J. (1955) Mass spectrometric analysis of high molecular weight, saturated hydrocarbons. *Analyt. Chem.* **27,** 868.

Colombo U. and Sironi G. (1959) Geochemical analysis of Italian oils and asphalts. Preprint, *Fifth World Petroleum Congress, New York* Section I, Paper 10.

Falconer W. L. (1951) Stratigraphy of McMurray Formation. *Proceedings, Athabasca Oil Sands Conference* pp. 26–29. Government of Alberta.

Fink D. F., Lewis R. W. and Weiss F. T. (1950) Separation of cracked gasolines by chromatographic adsorption. Adsorbent characteristics and regeneration techniques, factors affecting efficiency of separation. *Analyt. Chem.* **22,** 850–863.

Gilpin J. A. (1959) Mass spectrometric analysis of aliphatic amides. *Analyt. Chem.* **31,** 935–939.

Gussow W. C. (1959) Athabasca Formation of Western Canada. *Bull. Geol. Soc. Amer.* **70,** 1–18.

Hastings S. H., Johnson B. H. and Lumpkin H. E. (1956) Analysis of the aromatic fraction of virgin gas oils by mass spectrometer. *Analyt. Chem.* **28,** 1243–1247.

Hastings S. H., Watson A. T., Williams R. B. and Anderson J. A. (1952) Determination of hydrocarbon functional groups by infrared spectroscopy. *Analyt. Chem.* **24,** 612–618.

Hodgson G. W. (1954) Vanadium, nickel and iron trace metals in crude oils of Western Canada. *Bull. Amer. Ass. Pet. Geol.* **38,** 2537–2554.

Hodgson G. W., Hitchon B. Elofson R. M. Baker B. L. and Peake E. (1960) Petroleum pigments from Recent fresh-water sediments. *Geochim. et Cosmochim. Acta.* **19,** 272–288.

Hood A., Clerc R. J. and O'Neal M. J. (1959) The molecular structure of heavy petroleum compounds. *J. Inst. Petrol.* **45,** 168–173.

Hood A. and O'Neal M. J. (1959) Status of application of mass spectrometry to heavy oil analysis. *Advances in Mass Spectrometry.* Pergamon Press, New York.

Kidd F. A. (1951) Geology of the bituminous sand deposits of the McMurray Area, Alberta. *Proceedings, Athabasca Oil Sands Conference* pp. 30–38. Government of Alberta.

Kleinschmidt L. R. (1955) Chromatographic method for the fractionation of asphalt into distinctive groups of components. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **54,** 163–166.

Lillard J. G., Jones W. C. and Anderson J. A., Jr. (1952) Molecular structure and properties of lubricating oil components. *Industr. Engng. Chem.* **44,** 2623–2631.

Link T. A. (1951) Source of oil in Oil Sands of Athabasca River, Alberta, Canada. *Proceedings, Athabasca Oil Sands Conference* pp. 55–65. Government of Alberta.

Louis M. (1951) Contribution à l'étude des indices de pétrole. *Rev. Inst. Franc. Pétr.* **6,** 20–31.

McMurray H. L. and Thornton V. (1952) Correlation of infrared spectra, paraffins, olefins and aromatics with structural groups, *Analyt. Chem.* **24,** 318–334.

Meinschein W. G. and Kenny G. S. (1957) Analyses of a chromatographic fraction of organic extracts of soils. *Analyt. Chem.* **29,** 1153–1161.

Meinschein W. G. (1957) Paper presented at the Symposium on Petroleum Geochemistry, Am. Chem. Soc. Meeting, Southwest Region, Tulsa, Oklahoma, 6 December 1957.

Melpolder F. W., Brown R. A., Washall T. A., Doherty W. and Young W. S. (1954) Analysis of lubricating oil by thermal diffusion and mass spectrometry. *Analyt. Chem.* **26,** 1904–1908.

Melpolder F. W., Brown R. A., Washall T. A., Doherty W. and Headington C. E. (1956) Composition of lubricating oil, use of newer separation and spectroscopic methods. *Analyt. Chem.* **28,** 1936–1945.

Nagy B., Hamway P., Gagnon G. C. and Cefola M. (1960) Separation of n-octadecane-1-C^{14} from asphaltic mixtures by elution chromatography. *Geochim. et Cosmochim. Acta.* **21,** 151–155.

Nellensteyn F. J. (1923) *Bereiding en Constitutie van Asphalt.* Dissertation, Technische Hoogeschool, Delft.

O'Donnell G. (1951) Separating asphalt into its chemical constituents. *Analyt. Chem.* **23,** 894–898.

O'Neal M. J., Hood A., Clerc R. J., Andre M. L. and Hines C. K. (1955) The determination of heavy oil composition by mass spectrometry. Preprint 3, *Proceedings, Fourth World Petroleum Congress, Rome*, Section V/C.

O'Neal M. J. and Wier T. P. (1951) Mass spectrometry of heavy hydrocarbons. *Analyt. Chem.* **23,** 830–843.

Peterson W. S. and Gishler P. E. (1951) The fluidized solids technique applied to Alberta Oil Sands problem. *Proceedings, Athabasca Oil Sands Conference* pp. 207–236. Government of Alberta.

Pfeiffer J. Ph. and Saal R. N. J. (1940) Asphaltic bitumen as a colloid system. *J. Phys. Chem.* **44,** 139–149.

Rossini F. D. and Shaffer S. S. (1954) Analysis, purification and properties of petroleum hydrocarbons. *Summary of API Projects on Fundamental Research on Petroleum for* 1954 pp. 30–36. Thirty-fourth Annual Meeting of the API, Chicago, Illinois.

Rossini F. D. and Mair B. J. (1958) Summary of 164 hydrocarbons isolated from one representative petroleum. *Report of Investigation of API Research Project* 6. Carnegie Inst. of Technology, Pittsburgh, Pa.

Saier E. L. and Hughes R. H. (1958) Determination of oxygenated materials as group types by infrared absorption. *Analyt. Chem.* **30,** 513–517.

Sauer R. W., Melpolder F. W. and Brown R. A. (1952) Nitrogen compounds in domestic heating oil distillates. *Industr. Engng. Chem.* **44,** 2606–2609.

Schwarts R. D. and Brasseaux D. J. (1958) Separation of saturated hydrocarbons from petroleum residues. *Analyt. Chem.* **30,** 1999–2002.

Schweyer H. E. (1958) Spectral absorption of asphaltic materials. *Analyt. Chem.* **30,** 205–209.

Scott J., Collins G. A. and Hodgson G. W. (1954) Trace metals in the McMurray Oil Sands and other Cretaceous reservoirs of Alberta. *Trans. Canad. Inst. Min. Met. Eng.* **57,** 34–40.

Smith H. M., Dunning H. N., Rall H. T. and Ball J. S. (1959) *Keys to the Mystery of Crude Oil.* Preprint of Paper Presented at a Session on Fundamental Research, 24th Midyear Meeting, Division of Refining of the API, New York.

Sproule J. C. (1951) The McMurray Formation and its relation to oil occurrence. *Proceedings, Athabasca Oil Sands Conference* pp. 6–25. Government of Alberta.

Treibs A. (1934) Organic mineral substances—II. Occurrence of chlorophyll derivatives in an oil shale of the Upper Triassic. *Liebif's Ann.* **509,** 103–114.

Witherspoon P. A. (1958) Studies on petroleum with the ultracentrifuge. *Report of Investigations* 206. Illinois State Geological Survey.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1961, Vol. 23, pp. 186 to 199. Pergamon Press Ltd. Printed in Northern Ireland

The geochemistry of the stable isotopes of chlorine

T. C. Hoering* and P. L. Parker†
Department of Chemistry, University of Arkansas, Fayettesville, Arkansas

(*Received* 18 *June* 1960)

Abstract—A procedure for measuring small differences in Cl^{37}–Cl^{35} ratios was developed. It was tested by measuring the chlorine isotope fractionation in the following isotopic exchange reactions: (a) ammonium chloride, hydrogen chloride; (b) solid sodium chloride, aqueous chloride ion; (c) chlorine, hydrogen chloride; (d) aqueous hexachloroplatinate (IV), chloride ion. The Cl^{37}–Cl^{35} ratio in eighty-one samples of natural occurrence was investigated. No significant variations in the ratio was observed. The results are discussed in terms of the geochemical cycle of chlorine.

Introduction

Variations in the isotopic composition of the lighter elements in naturally occurring materials are well established. Most of the observed variations are caused by isotope effects in physicochemical processes. The principles of such isotope effects are, in some cases, fairly well understood and measurement of isotope ratio variations for chlorine may give an insight into the geochemistry of the element.

Owen and Schaeffer (1955) measured the Cl^{37}–Cl^{35} ratio in ten samples. They reported no significant variations within the error of their measurement, which was estimated to be 0·2 per cent of the ratio. Since the techniques available in this laboratory permitted detection of variations in the isotope ratio of from 0·03 to 0·05 per cent, a study covering a wider variety of samples was felt to be worthwhile.

Experimental

(A) *Mass spectrometric measurements*

The mass spectrometer was a 60° sector field double collector instrument described by Dole (1952) and McKinney *et al.* (1950). It was designed to determine small differences in isotopic ratios. The isotope analyses are expressed in terms of the parts per thousand (per mil) difference between the isotopic ratio of the sample under investigation and the isotopic ratio of a selected standard.

$$\delta Cl^{37} = \frac{(Cl^{37}/Cl^{35})_{sample} - (Cl^{37}/Cl^{35})^{std}}{(Cl^{37}/Cl^{35})^{std}} \times 1000 \qquad (1)$$

In this study the working standard was a bottle of Fisher reagent grade potassium chloride. This was compared with a National Bureau of Standards chlorine isotope reference standard (NBS sample no. 105), and was found to be the same to within 0·4 per mil.

Three gaseous chlorine compounds were considered for introduction into the mass spectrometer; methyl chloride, chlorine gas and hydrogen chloride. Hydrogen chloride was chosen for this work because it can be prepared quantitatively

Present addresses: * Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, 2801 Upton St., N. W., Wash., D.C.; (†) University of Texas, Institute of Marine Science, Port Arkansas, Texas.

from a small sample (a few milligrams) and because it has a simple cracking pattern in the mass spectrometer.

The four positive ions produced from hydrogen chloride are:

Species	m/e	Relative intensity
$(HCl^{37})^+$	38	32·4
$(Cl^{37})^+$	37	5·4
$(HCl^{35})^+$	36	100
$(Cl^{35})^+$	35	17·0

The ion with m/e equal to 38 was focused on collector plate no. 2 and the other three peaks, 37, 36 and 35 were collected on plate no. 1. A small error is introduced by the fact that the Cl^{37+} beam is collected on no. 1 plate with the Cl^{35}-containing ions. Since the size of the peak, due to this ion, is small (HCl^{37+}/Cl^{37+} is equal to 6·0) and since the same thing happens with both sample and standard, it can be shown that the error is not significant for small variations. In the most favourable cases, where a large amount of chlorine was available for analysis, changes in the Cl^{37}–Cl^{35} ratio of 0·4 per mil or better were detectable.

Although hydrogen chloride behaved better than had been expected, it is a poor substance to use in a mass spectrometer. There are very strong "memory effects" due to the adsorption and reaction of hydrogen chloride with the walls of the vacuum systems. With the multiple inlet system of the mass spectrometer, several minutes were needed for one sample to replace the previous sample when switching back and forth between sample and unknown. This would cause serious problems when examining two samples of widely varying isotope ratios. Probably HCl would be completely unsatisfactory for comparing two samples that differed by as little as 5 per mil in the Cl^{37}–Cl^{35} ratio. In the worst case, the Cl_2–HCl exchange described below, it took from 5 to 10 min for succeeding samples to replace the previous one and for reproducible results to be obtained. This "memory effect" was easily recognized from the behaviour of the amplification system of the mass spectrometer. Since the isotope ratio variations encountered in this work were small, hydrogen chloride was an acceptable material for the purpose of this work.

Deuterium chloride of natural concentration was present in the hydrogen chloride. Since both the standard and sample hydrogen chloride were prepared from the same bottle of sulphuric acid, the deuterium concentration of both should be the same. The ratio of deuterium to hydrogen is so small that possible errors from this cause are negligible.

(B) *Analytical procedures*

Chlorine was isolated as silver chloride from the rock and mineral samples by sodium carbonate fusion as described by Kuroda and Sandell (1953). The chlorine content of the samples was determined by collecting and weighing silver chloride, which had been carried through one silver chloride-ammonia precipitation, on a fine glass fritted funnel. All silver chloride samples were converted to dry hydrogen chloride for isotopic analysis by the following method. The silver chloride

was dissolved in dilute ammonium hydroxide and magnesium metal added in excess. After the magnesium had displaced the silver, the remaining solids were removed by filtration. The resulting solution was evaporated to dryness in a vacuum oven. It is important to protect the basic solutions from atmospheric carbon dioxide since it will show up later with the hydrogen chloride and interfere with the isotope analysis. The solid ammonium chloride residue was converted to hydrogen chloride in a system which was designed so that concentrated sulphuric acid could be poured over the ammonium chloride under vacuum. The hydrogen chloride was frozen into a trap containing phosphorus pentoxide by means of liquid air to remove traces of water. The dry hydrogen chloride was frozen into a sample container and taken to the mass spectrometer for isotope analysis.

This procedure was tested for quantitative yields and for isotope fractionation in the following way. Weighed amounts of KCl were converted to AgCl and taken through the preparation procedure. The resultant HCl was analysed in the mass spectrometer. The HCl was recovered from the inlet system of the instrument, dissolved in water and recovered as AgCl. The yield was greater than 98 per cent based on the starting KCl. This recovered AgCl was reconverted to HCl, reanalysed in the mass spectrometer. There was no change in the Cl^{37}–Cl^{35} ratio. The HCl was again recovered as AgCl in almost quantitative yield. A series of these samples gave confidence that no isotope fractionation was being introduced in sample preparation

(C) *Isotope exchange fractionation studies*

1. *Chlorine–hydrogen chloride.* The chemical and mass spectrometric procedures were tested by measuring the small equilibrium isotope effect in the exchange between gaseous hydrogen chloride and chlorine,

$$HCl^{37} + 1/2Cl_2{}^{35} \rightleftharpoons HCl^{35} + 1/2Cl_2{}^{37} \qquad (2)$$

The rate of reaching isotopic equilibrium in this system has been studied by Dodgen and Libby (1949) and Johnston and Libby (1951). They found the reaction to be heterogeneously catalysed by the walls of Pyrex vessels with a half time for exchange of 3 min. The conditions of exchange and of separation used by these investigators were duplicated. The reactants were allowed to exchange for 24 hr or longer. After separation, the two reactants were converted to AgCl and converted to HCl for isotopic analysis.

The magnitude of the isotope fractionation in this exchange reaction has been calculated by Urey (1947). Since both molecules are gases of a simple structure for which there are good values for the vibrational frequencies, there is good reason to think that the calculated value of the fractionation factor is close to the true value. The results of five such exchange experiments along with the calculated value are shown in Table 1. The good agreement between the observed and the theoretical values gives confidence in the experimental procedures.

2. *Ammonium chloride–hydrogen chloride.* Isotope fractionation in the volatilisation of ammonium chloride

$$NH_4Cl^{37}{}_{(s)} + HCl^{35}{}_{(g)} \rightleftharpoons NH_4Cl^{35}{}_{(s)} + HCl^{37}{}_{(g)} \qquad (3)$$

was studied because of its geochemical interest. The exchange was carried out in

two glass bulbs connected with a stopcock greased with a silicone grease. Fifty milligrams of solid ammonium chloride was placed in one bulb and the system evacuated. Thirty-six milligrams of hydrogen chloride and a few millimetres of water vapour were introduced into the same bulb with the stopcock closed. The system stood at 200°C and was controlled to within ±2°C. The exchange was allowed to proceed for periods of 24 hr and up. At the end of the exchange, the stopcock was briefly opened to expand the gaseous phase into the second evacuated

Table 1. Results of exchange studies

(I) $NH_4Cl^{37}_{(s)} + HCl^{35}_{(g)} = NH_4Cl^{35}_{(s)} + HCl^{37}_{(g)}$

(II) $NaCl^{37}_{(s)} + (Cl^{35})^-_{(aq)} = NaCl^{35}_{(s)} + (Cl^{37})^-_{(aq)}$

(III) $(PtCl^{35}_6)^{2-}_{(aq)} + 6(Cl^{37}_6)^-_{(aq)} = (PtCl^{37}_6)^{2-} + 6(Cl^{35})^-_{(aq)}$

(IV) $\frac{1}{2}Cl^{35}_{2(g)} + HCl^{37}_{(g)} = \frac{1}{2}Cl^{37}_{2(g)} + HCl^{35}_{(g)}$

Reaction	Temperature (°C)	Fractionation* factor
(I)	200	1·0009 ± 0·0003
(II)	23	1·0002 ± 0·0003
(III)	23	1·0009 ± 0·0003
(IV)	23	1·0038 ± 0·0004
(IV)	0	1·004†
(IV)	25	1·003†

* The fractionation factor α between two phases A and B is defined:

$$\alpha = \frac{(Cl^{37}/Cl^{35})_B}{(Cl^{37}/Cl^{35})_A}$$

† Calculated by Urey (1947).

bulb. The system was rapidly cooled with water, and the two phases dissolved in water. Each was converted into AgCl and carried through the analysis procedure.

Rodebush and Michalek (1929) studied the vapour pressure of ammonium chloride and the reaction of ammonia and hydrogen chloride. They found that water vapour is an efficient catalyst for the process of combination of ammonia and hydrogen chloride. Hence it should be a catalyst for the reverse of this reaction, the volatilization of ammonium chloride. Using the identical apparatus and procedure, Ishimori (1960) in this laboratory found that nitrogen isotope equilibrium between solid ammonium chloride and ammonia

$$N^{15}H_4Cl_{(s)} + N^{14}H_{3(g)} \rightleftharpoons N^{14}H_4Cl_{(s)} + N^{15}H_{3(g)} \qquad (4)$$

was rapidly reached under the conditions used in this experiment. The results of the chlorine isotope fractionation studies are shown in Table 1.

3. *Sodium chloride–chloride ion.* Isotope fractionation in the exchange between solid sodium chloride and aqueous chloride ion is of geochemical interest.

$$NaCl^{37}_{(s)} + (Cl^{35})^-_{(aq)} = NaCl^{35}_{(s)} + (Cl^{37})^-_{(aq)} \qquad (5)$$

It was studied as follows. Solid, reagent-grade sodium chloride was ground to a fine powder and packed into a glass column 10 cm long and 0·5 cm in diameter.

The bottom of the column was pulled out so that only about one drop per min flowed through it. A saturated solution of sodium chloride was prepared and was allowed to flow slowly through the packed column. Samples of hydrogen chloride were prepared from the solution both before and after it had passed through the column and were compared on the mass spectrometer.

4. *Hexachloroplatinate* (IV)–*chloride ion.* The isotope effect in the exchange between hexachloroplatinate ion and chloride ion is not of geochemical interest, but was studied to check experimental procedures and to show that small variations in the ratio of the chlorine isotopes could be detected. The following chemical procedure was used. The compound potassium hexachloroplatinate was synthesized and a solution of this compound containing 2·5 mg chlorine/ml was prepared. A solution of sodium chloride containing 2·5 mg chlorine/ml was prepared. Four millilitres of the potassium hexachloroplatinate solution was mixed with 4 ml of the sodium chloride solution. The mixture was allowed to stand for 2 hr at room temperature. Rich and Taube (1954) have shown that this exchange would be complete in this length of time. At the end of this time 20 ml of a 0·4 M caesium nitrate solution was added to the mixture. The caesium salt of the platinum complex was precipitated, and was filtered and washed with a few drops of ethanol. The filtrate containing the sodium chloride was saved. The sodium chloride was converted to hydrogen chloride for mass analysis. The caesium hexachloroplatinate was dissolved in hot water and magnesium metal turnings added. The magnesium reduced the platinum to the metal, leaving the chlorine as ammonium chloride. The platinum metal, magnesium hydroxide, and excess magnesium were filtered out and discarded. The chloride was converted to silver chloride and to hydrogen chloride for introduction into the mass spectrometer. The hydrogen chloride from the two chemical species was put in the two inlets of the mass spectrometer and the difference in their isotopic composition measured.

The experimental results of the equilibrium isotope effect studies are presented in Table 1. The error reported is the average deviation of several runs or an estimated maximum error, whichever is greater. The general order of magnitude of the isotope effects measured here agree with those observed by Howald (1960) for similar systems, where completely different experimental procedures were used.

Experimental Results

The experimental results of the investigations on natural materials are tabulated in Tables 2 through 7. The estimated error in the isotope analysis is either the average deviation of three or more runs or a number believed (on the basis of our experience with the exchange reactions) to represent the minimum error, whichever is larger. The values given for the chlorine concentration of the rocks are estimated to involve an error between 20 and 30 per cent of the value given.

Discussion

The chlorine contents of the rocks and minerals analysed in this work agree well with the averages tabulated by Correns (1956). The mean chlorine content of the ten stone meteorites reported in this work is 0·022 per cent. This is slightly lower than the values given by Correns (1956).

Table 2. Isotope analysis data of chlorine from Gulf of Mexico sea water

Sample no.	Location	Depth (m)	Salinity*	δCl^{37} (‰)
60	19°07′N 79°55′W	6520	34·99	+0·07†
61	32°31′N 74°13′W	0	36·37	−0·02
62	32°31′N 74°13′W	500	36·22	−0·1
63	32°31′N 74°13′W	4000	34·87	−0·1
64	26°16′N 86°10′W	0	33·77	+0·05
65	26°16′N 86°10′W	500	34·90	0·0
66	26°16′N 86°10′W	2000	34·95	−0·2

* In parts per thousand.
† The error for these samples is taken to be ±0·4 per mil.

Table 3. Isotope analysis data of chlorine from Pacific Ocean water

Sample no.	Cruise, station no. and location	Depth (m)	δCl^{37} (‰)
79	Downwind 13-2 18°16·5′S 141°22′W	13	+0·5 ± 0.4
80	Downwind 13-19 18°16·5′S 141°22′W	3033	+0·3 ± 0·4
81	Downwind 15-2 24°57′S 145°0·15′W	8	+0.5 ± 0·4
82	Downwind 15-14 24°57′S 145°01·5′W	1754	0·0 ± 0·4
83	Chinook 2-1 28°42·3′N 151°47·2′W	0	+0·5 ± 0·4
84	Chinnok 2-14 28°42·3′N 151°47·2′W	1468	+0·2 ± 0·4
85	Chinook 9-1 53°03·8′N 176°27·0′W	0	+0·7 ± 0·5
86	Chinook 9-13 53°03·8′N 176°27·0′W	1070	0·0 + 0·4

From Tables 2 through 7 it is evident that all of the chlorine samples have the same isotopic composition independent of their origin to well within 1 per mil. In several cases small apparent variations of less than 1 per mil were recorded. These small variations were very close to the error of measurement.

Two samples of the twenty-four oil brines measured were found to differ slightly from the standard. Samples 67 and 68 differed from the standard by −0·7 ± 0·3 and −0·8 ± 0·3 per mil, respectively. It is interesting to note that both these samples are from the same formation. The four samples of surface water

Table 4. Isotope analysis data of chlorine from oil well brines

Sample no.	Name of well and location	Formation	δCl^{37} (‰)
67	Markel C Tract no. 5 Kimball Co., Nebr.	Muddy J	−0·7 ± 0·3
68	Tract no. 4 Kimball Co., Nebr.	Muddy J	−0·8 ± 0·3
69	FOAI Fasken "A" no. 1 Ector Co., Tex.	Fusselman	0·0 ± 0·3
70	FOAI Fasken "A" no. 1 Ector Co., Tex.	Devonian	+0·2 ± 0·3
71	University "L" no. 3 Pecos Co., Tex.	San Andres	0·0 ± 0·3
72	Oil Development Co. "K" no. 1, Gaines Co., Tex.	Strawn	0·0 ± 0·3
73	R.C. Ware "A" no. 11 Hutchinson Co., Tex.	Brown Dolomite	0·0 ± 0·3
87	C.A. Rice Water Well Hale Co., Tex.	Fresh Water Sand	0·0 ± 0·3
88	Hieronymous Unit B no. 1 Stockholm, Okla.	Morrow	−0·1 ± 0·3
89	David Fasken "AM" no. 1 Ector Co., Tex.	Upper Pennsylvanian	−0·0 ± 0·3
90	W.S. Starns no. 1 Sherman Co., Tex.	Brown Dolomite	0·0 ± 0·3
91	Manchester Unit "A" no. 1, Major Co., Okla.	Cottage Grove	0·0 ± 0·3
92	L.H. Johnson no. 1 Lubbock Co., Tex.	Clearfork	+0·6 ± 0·9
93	R. C. Ware "A" no. 12 Hutchinson Co., Tex.	Brown Dolomite	+0·2 ± 0·5
94	Hoblet-Jacobs"A" no. 8 Tom Green Co., Tex.	Strawn Reef	0·0 ± 0·3
95	W. L. White no. 1 Tannehill Salt Water	N. Knox City Field	−0·3 ± 0·3
96	Salt Water N. Knox City Field	N. Knox City Field	+0·4 ± 0·5

Table 4—*contd.*

Sample no.	Name of well and location	Formation	δCl^{37} (‰)
97	Hoblit-Jacobs "A" Tom Green Co., Tex.	Not Identified	+0·1 ± 0·3
98	Fault Block "A" Unit 194, Stephens Co., Okla.	Springer	0·0 ± 0·3
103	Mieronymous Unit "O" no. 1, Harper Co., Okla.	Hoover Sand	+0·4 ± 0·3
104	J. H. Dortland Russell Co., Kans.	Fresh Water	+0·5 ± 0·5
105	J. E. Witcher "B" no. 10 Ector Co., Tex.	Grayburg	0·0 ± 0·3
106	J. E. Witcher "B" no. 3 Ector Co., Tex.	Grayburg	0·0 ± 0·3
107	David Fasken "AM" no. 2 Ector Co., Tex.	Upper Pennsylvanian	0·0 ± 0·3

from the Pacific measured slightly rich in Cl^{37} compared to the standard, but these variations are not considered to be significant. Two of the stone meteorite samples show small variations, but they are probably not real, especially since the other two meteorites measured showed no variation.

The geochemistry of chlorine is essentially that of the chloride ion. There is a definite chlorine cycle (Correns, 1956). Chlorine (chloride) is being introduced into the hydrosphere by the weathering of rocks and by volcanic activity. This chlorine (chloride) eventually ends up in the sea where a small part of it is deposited in the sediments. The chlorine cycle is completed by the return of the chlorine (chloride) to the continents by rain. The chloride in rain originates from the sea.

A general reaction that chlorine undergoes in this cycle is the solution and precipitation of the soluble compounds of the chloride ion. Thus, the most general type of exchange reaction for chlorine in nature is exemplified by the exchange between solid sodium chloride and the chloride ion. The results of the sodium chloride–chloride ion exchange studies indicate that this reaction does not fractionate chlorine isotopes (Table 1). The lack of isotope ratio variations in evaporate deposits (Table 5) is probably the result of the lack of isotope fractionation in this exchange.

The general absence of isotope ratio variations for chlorine is understandable in the light of the fact that the geochemistry of chlorine is almost completely that of the chloride ion. The oxidation and reduction reactions which, in the case of sulphur and carbon, have large isotope effects, are absent in the geochemical cycle of chlorine. It can be concluded that chemical changes, with the concomitant

Table 5. Isotope analysis data for chlorine from miscellaneous materials

Sample no.	Name and location	Chlorine (%)	δCl^{37} (‰)
74	Halite		0·0*
75	Cerargyrite (AgCl)		+0·6
20	Hanksite California		−0·3
76	Ammonium chloride (sal ammoniac) Paracutin, Mexico		0·0
77	Ammonium chloride (sal ammoniac) Paracutin, Mexico		−0·1
78	Ammonium chloride (sal ammoniac) Paracutin, Mexico		0·0
24	Perchlorate Chile nitrate Tarapaca, Chile	0·3	−0·5
24a	Chloride Chile nitrate Tarapaca, Chile	3·0	0·0
26	Perchlorate Chile nitrate Tarapaca, Chile	0·03	0·0
8	Perchlorate Chile nitrate Tarapaca, Chile		−0·4
109	Sea Core 112–122 cm 27°17′W 62°07′N		−0·2

* The error in these measurements is ±0·4 per mil.

changes in chemical bonding are more important in determining whether or not there will be variations in isotope ratios in nature than are physical changes.

An important way in which stable isotopes are fractionated in nature is by the isotope effect in the chemical exchange reaction. The exchange reactions presented in Table 1 are examples of this. The principals which describe this type of chemical reaction are well understood, and it is possible to calculate both the direction and magnitude of the equilibrium isotope effect (Bigeleisen and Mayer 1947).

Urey (1947) has calculated the equilibrium constant for the exchange between perchlorate and chloride ion

$$Cl^{35}O_4^- + (Cl^{37})^- = Cl^{37}O_4^- + (Cl^{35})^- \quad (6)$$

to be 1·0847 at 23°C. However, no isotope fractionation was observed (Table 5) between the two fractions from the same deposit. Therefore it can be concluded that the perchlorates and chlorides in nitrate deposits were not in isotopic equilibrium.

The absence of naturally occurring chlorine compounds which have high fundamental vibrational frequencies and which exchange chlorine, is a major reason no significant variations in the ratio of the stable isotopes of chlorine are observed. The perchlorate ion does have frequencies which would lead to a large isotope effect; however, it does not exchange its chlorine atom with the chloride ion which is found in the same deposit. Both hydrogen chloride and chlorine gas have properties which would lead to isotope fractionation when in equilibrium with chloride ions. However, neither of these compounds are abundant enough in nature to be important in the geochemical behaviour of the stable isotopes of chlorines.

Another way in which stable isotopes are fractionated in nature is by the isotope effect in the rates of unidirectional processes. A theoretical treatment of this, in terms of absolute reaction rate theory, has been given by Bigeleisen and Wolfsberg (1958). For example, Nair (1958) found experimentally that the specific rate constant for the substitution of Cl^{35} benzyl chloride was 1·008 times the specific rate constant of the Cl^{37} molecule.

The application of these kinetic isotope effects to the understanding of geochemical processes is complex. The observed isotope fractionation between two species related by a kinetic process is governed by many factors, including the exact molecular mechanism by which the slow step of a reaction is occurring and by the fraction of the reactant which has been converted to product. In general, these factors are not known for such complex sequences of events as occur in natural systems.

The absence of isotope ratio variations greater than 1 per mil between the chlorine in igneous rocks and in sea water is interesting in view of the problem of the origin of the excess chlorine in the sea. Chlorine is one of a group of elements, the "excess volatiles", which are present at or near the earth's surface in far greater amounts than that which could have been supplied by the weathering of crystalline rocks (Rubey, 1951). Nitrogen is also one of the excess volatiles. It has been suggested that these elements were brought to the surface by an outgassing of the deeper parts of the earth (Goldschmidt, 1954; Rubey, 1951).

Rubin (1954) has presented evidence that the nitrogen in the atmosphere and the chlorine in the ocean are related. He calculates that the number of chlorine atoms in the oceans and the number of nitrogen atoms in the atmosphere are approximately the same, just as would be expected if both came from ammonium chloride. Urey (1952) and Lattimer (1950) earlier had suggested that ammonium chloride might be responsible for the retention by the earth of these two elements in its formation, and that a later outgassing might have taken place.

Table 6. Isotope analysis and quantitative results for chlorine in rocks and minerals

Sample no.	Name and location	Chlorine (%)	δCl^{37} (‰)
1·28	Biotite Granite Westerly, R. I.	0·017	$-0·2 \pm 0·5$
2·37	Chelmsford Granite NBS Std. Sample no. 789	0·006	$-0·1 \pm 0·5$
3·50	Pulaskite Arkansas	0·045	$-0·3 \pm 0·5$
4·102	Alkali Granite Quincy, Mass.	0·025	$-0·2 \pm 0·5$
5·40	Granodiorite St. Cloud, Minn.	0·02	$+0·4 \pm 0·5$
6·38	Rhyolite Porphyry Iron Mt., Mo.	0·011	$+0·1 \pm 1·0$
7·41	Obsidian Lake Co., Ore.	0·009	$+0·5 \pm 0·5$
8·39	Andesite San Juan Co., Colo.	0·014	$-0·3 \pm 0·5$
9·49	Trachyte, Mineral Hill Cripple Creek, Colo.	0·013	$-0·1 \pm 0·5$
10·52	Mica Dacite Boulder Co., Colo.	0·009	$-0·9 \pm 1·0$
11·31	Quartz Syenite Vermontville, N.Y.	0·009	$-0·1 \pm 0·6$
12·19	Nephline Syenite Bancroft, Ontario	0·29	$0·0 \pm 0·5$
13·15	Olivine Jackson Co., N.C.	0·014	$0·0 \pm 0·5$
14·30	Basalt, N.J.	0·016	$+0·8 \pm 0·5$
15·42	Basalt NBS Std. Sample no. 788	0·011	$-0·3 \pm 0·8$
16·46	Olivine Basalt Jefferson Co., Colo.	0·01	$0·0 \pm 0·5$
17·32	Olivine Syenite Iron Mt., Colo.	0·016	$+0·3 \pm 1·4$

Table 6—*contd.*

Sample no.	Name and location	Chlorine (%)	δCl^{37} (‰)
18·45	Olivine Gabbro Iron Mt., Colo.	0·021	+0·5 ± 0·5
19·35	Gabbro Diorite NBS Std. Sample no. 792	0·027	+0·4 ± 0·5
20·33	Dunite, NBS Std. Sample no. 4999	0·014	+0·6 ± 0·5
21·51	Dunite Jackson Co., N.C.	0·017	+0·3 ± 0·8
22·43	Lava, 1955 eruption Collected 1957 Kilauea, Hawaii	0·013	
23·36	Lepidolite Africa	0·008	0·0 ± 0·5
24·47	Lepidolite S. Rhodesia	0·005	
25·29	Golden Beryl Beryl Mt., N.H.	0·005	
26·48	Beryl	0·009	+0·3 ± 0·5
27·55	Phonolite Beacon Hill, Colo.	0·25	+0·5 ± 0·5
28·56	Sodalite Bancroft, Ontario	1·72	−0·1 ± 0·5
29·58	Apatite (Chlor) Snarum, Norway		−0·1 ± 0·5
30·18	Pitchblende Great Bear Lake, Canada		−0·1 ± 0·5

If the earth has been outgassed of ammonium chloride, the following equilibrium would have been obtained (Rodebush and Michalek, 1929):

$$NH_4Cl_{(s)} \rightleftharpoons NH_{3(g)} + HCl_{(g)} \qquad (7)$$

Reaction (7) would be the mechanism whereby the following two isotope equilibria were obtained:

$$N^{15}H_3 + N^{14}H_4^+ \rightleftharpoons N^{14}H_3 + N^{15}H_4^+ \qquad (8)$$

$$HCl^{37} + (Cl^{35})^- \rightleftharpoons HCl^{35} + (Cl^{37})^- \qquad (9)$$

The hydrogen chloride produced by reaction (7) would react with basic rocks and

eventually appear in sea water. The ammonia would be converted to nitrogen gas by the action of sunlight or an oxidizing environment and would give rise to the nitrogen in the atmosphere; hydrogen thus produced would escape. The solid phase of ammonium chloride would remain in the earth's crust and would represent the nitrogen and chlorine now found in rocks.

Table 7. Isotope analysis and quantitative results for chlorine in stone meteroites

Sample no.	Name and location	Chlorine (%)	δCl^{37} (‰)
53	Aerolite Arriba, Nebr.	0·016	$+0·7 \pm 0·5$
34	Aerolite Melrose, N.M.	0·015	$-0·1 \pm 0·5$
99	Aerolite Plainview, Tex.	0·037	$-0·4 \pm 0·5$
100	Aerolite Gruver, Tex.	0·021	$-0·7 \pm 0·5$
111	Aerolite Graham Co., Kan.	0·020	
112	Aerolite Harrisonville, Mo.	0·015	
113	Aerolite Coldwater, Kan.	0·024	
114	Aerolite La Lande, N.M.	0·056	
115	Aerolite Beenham, N. M.	0·016	
116	Aerolite Ladder Creek, Kan.	0·015	

On the basis of this model and the isotope effect in reaction (9), the isotope ratio of the chlorine in sea water should not differ from that of chlorine in rocks by more than 1 per mil. The equilibrium constant for reaction (9) was measured and found to be only 1·0009 at 200° and would be closer to one for temperatures of geological interest. Scalan (1959) found that the ammonium ion in igneous rocks is slightly enriched in N^{15} as compared to the nitrogen in the atmosphere. This is the approximate variation one would expect if reactions (7) and (8) had taken place.

The number of samples investigated was fairly large and varied, however, they represent a very small number of those which could be studied. On the basis of the samples studied it seems clear that no large-scale isotope ratio variations for chlorine are present in nature.

The atomic weight of chlorine occupies a key position in chemical atomic weight determinations and possible errors due to natural differences in isotope ratios can be assessed. If the atomic weight of chlorine is taken to be 35·457 and the absolute ratio of Cl^{35} to Cl^{37} is taken to be 3·096, a variation of 1 per mil in the chlorine isotope ratio would cause a variation of 0·00024 in atomic weight. The results of this work indicate that errors from this cause are probably not significant.

Acknowledgements—Many rock and mineral samples used in this work were obtained from Wards Scientific Establishment, Rochester, New York. The oil well brine samples were donated by Dr. A. F. Frederickson of the Pan American Petroleum Corporation. The sea water samples from the Gulf of Mexico were donated by Dr. Richard G. Bader of A. and M. College of Texas, College Station, Texas. The sea water samples from the Pacific Ocean were donated by Dr. E. D. Goldberg of the Scripps Institution of Oceanography, La Jolla, California. This research was supported by the U.S. Atomic Energy Commission through contract AT-(40-1)-1313.

References

Behne W. (1953) Untersuchungen zur Geochemie des Chlor und Brom. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **3,** 186–214.

Bigeleisen J. and Mayer M. G. (1947) Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions. *J. Chem. Phys.* **15,** 261–267.

Bigeseisen J. and Wolfsberg M. (1958) Theoretical and experimental aspects of isotope effect in chemical kinetics. Chapter II in *Advances in Chemical Physics* (Edited by I. Prigogine) Vol. I. Interscience Publishers, New York.

Correns C. W. (1956) *The Physics and Chemistry of the Earth* Vol. I, p. 183. Pergamon Press, London.

Dodgen H. W. and Libby W. F. (1949) The exchange reaction between the hydrogen halides and the halogens in the gaseous state. *J. Chem. Phys.* **17,** 951–957.

Dole M. (1952) The chemistry of the isotopes of oxygen. *Chem. Rev.* **51,** 263–300.

Goldschmidt V. M. (1954) *Geochemistry.* Oxford University Press, London.

Howald R. A. (1960) Isotope effects shown by chloride solutions in glacial acetic acid. *J. Amer. Chem. Soc.* **82,** 20–24.

Ishimori T. (1960) Nitrogen isotope equilibrium between ammonia and ammonium ion. *Bull. Chem. Soc. Japan* **33,** 516–519.

Johnston W. H. and Libby W. F. (1951) The exchange reaction between hydrogen chloride and chlorine in the gaseous state. *J. Amer. Chem. Soc.* **73,** 854–855.

Kuroda P. K. and Sandell E. B. (1953) Chlorine in igneous rocks. *Bull. Geol. Soc. Amer.* **64,** 879–896.

Lattimer W. M. (1950) Astrochemical problems in the formation of the earth. *Science* **112,** 101–104

McKinney C. R. and McCrea J. M. Epstein S., Allen H. A. and Urey H. C. (1950) Improvements in mass spectrometers for the measurement of small differences in isotope abundance ratios. *Rev. Sci. Instruments* **21,** 724.

Nair P. M. (1958) Ph.D. Thesis, University of Arkansas.

Owen H. R. and Schaeffer O. A. (1955) The isotope abundance of chlorine from various sources. *J. Amer. Chem. Soc.* **77,** 898–899.

Rich R. L. and Taube H. (1954) Catalysis by Pt(III) of exchange reactions of $PtCl_4^{--}$ and $PtCl_6^{--}$. *J. Amer. Chem. Soc.* **76,** 2608–2611.

Rodebush W. H. and Michalek J. C. (1929) The vapor pressure and vapor density of intensively dried ammonium chloride. *J. Amer. Chem. Soc.* **51,** 748–759.

Rubey W. H. (1951) Geologic history of sea water. *Bull. Geol. Soc. Amer.* **62,** 1111–1147.

Rubin T. (1954) The salinity of the ocean. *Science* **119,** 66–67.

Scalan R. S. (1959) Ph.D. Dissertation, University of Arkansas, Fayetteville.

Urey H. C. (1947) The thermodynamic properties of isotopic substances. *J. Chem. Soc.* 562–581.

Urey H. C. (1952) *The Planets, Their Origin and Development.* Yale Press, New Haven.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1961, Vol. 23, pp. 200 to 208. Pergamon Press Ltd. Printed in Northern Ireland

The record in the meteorites—V

A thermometer mineral in the Mighei carbonaceous chondrite

E. R. DuFresne and E. Anders
Enrico Fermi Institute for Nuclear Studies and Department of Chemistry,
University of Chicago, Chicago, Illinois

(*Received* 20 *July* 1960)

Abstract—Mighei contains submicrogram fragments of strained glass of refractive index 1·55 which can be annealed at temperatures below 300°C. The time–temperature curve for annealing has been determined, and serves as an upper boundary for the thermal experiences of the meteorite since the time its constituent minerals were brought together. Mighei cannot have been heated to 180°C for more than a few weeks, to 250°C for more than a fraction of an hour, and can never have been heated to 300°C. Hypotheses concerning the origin of the glass are presented: Their common element is the action of aqueous solutions. It is shown that thermal action alone is inadequate.

I. Introduction

In the course of an investigation of the mineral constitution of the carbonaceous chondrite of Mighei, small plate-like mineral fragments came to light. Most of them are found to be olivine when submitted to X-ray diffraction; the remaining few give no X-ray pattern whatsoever, thus justifying the use of the word "glass" in the absence of a better term for non-crystalline minerals. This latter material is totally distinct from fusion crust. When the platy particles are viewed between crossed Polaroid filters, the fragments of glass are quite as brilliant in their birefringence as the particles of olivine, and are difficult to distinguish from them. This birefringence can be attributed to strain, since it disappears on annealing. But the same annealing experiments which confirmed the strained condition gave promise of much more: stress relief was so rapid even at 250°C and lower temperatures that it seemed possible to use it as an astrothermometer for Mighei.

We therefore proceeded to examine the time–temperature annealing curve of the glass in detail, in the hope this would help to resolve one of the problems posed by carbonaceous chondrites; the coexistence of materials produced at high temperatures (chondri, olivine crystals) with substances that can never have been heated. The unpyrolysed organics (Friedheim, 1888, Mueller, 1953) cannot have been brought together with the high-temperature products until the latter had cooled below 300°C. Further, the radiogenic Ar, retained for up to 4·3 Æ (Gerling and Rik, 1955), restricts the mean storage temperature during that period to −70°C or less (Goles *et al.*, 1960). In contrast with the 4·3 Æ date, Rb–Sr and Pb–Pb ages obtained for other meteorites indicate that the high-temperature era ended from 4·7 to 4·4 Æ ago, but the uncertainties in all these dates make it impossible to say whether the interval lasted for several hundred million years or less than a day. The results of the present study demonstrate that Mighei itself, once assembled from its diverse constituents, can never have been heated to as

* This work was supported in part by the U.S. Atomic Energy Commission.

much as 250°C for as long as 1 hr, and cannot have been as hot as 180°C for more than a few weeks.

II. Experimental

(A) *Isolation and properties of meteoritic glass*

The platy minerals, though scarce compared to equant grains, may be partially separated from them as an enriched fraction by the use of panning and settling techniques. This is most conveniently done when a 0·2 g sample of Mighei, which like other carbonaceous chondrites has the consistency of dried soil, has been crumbled into a flat-bottomed dish with some water. The plates may be isolated from the enriched fraction by inspection at low magnification, their sizes being relatively large (from 50 to 300 μ). The further distinction between the olivine and the glass may be made on the basis of refractive index, that of the glass being 1·55, or by virtue of the fact that even a large glass particle will not yield a diffraction pattern with X-rays though very small olivine particles readily do so. Nine or ten particles of glass have been found during the present study, the largest being a rough oblong of some 465 $\times$ 65 $\times$ ca. 20 μ (Fig. 1a) and most being smaller by at least a factor of two in each linear dimension. This glass is entirely distinct from fusion crust: the fusion crust of Mighei is dark, lacks birefringence, and does not fracture into plates (compare Figs. 1a and 1b). The internal glass, on the other hand, is deceptively similar to minerals of micaceous habit; it forms irregular or elongated plates, often with longitudinal fissures, sometimes with a hackly surface; water-white by unpolarized light, it is completely birefringent in all areas when viewed between crossed Nicols; and although the birefringence is not perfectly uniform in intensity, the differing areas of the same particle suffer extinction within a few degrees of each other. The notion that the birefringence is due to strain receives confirmation from the behaviour of the glass during handling; particles have been seen to split or spall off layers which then assumed a twisted configuration, and one particle exploded during manipulation.

Quantitative spectrographic analysis has been attempted, using a method that had been successful with 2-μg mineral samples. The results with the glass were negative in that the spectra obtained were essentially similar to those of the empty electrodes used as blanks. This outcome is not altogether surprising, for if one assumes a density of 2·5 for the glass, one obtains a mass of about 1·5 μg for the largest bit of glass and perhaps twice that for all that has been found so far: 0·2 μg may be the upper limit of size for the individual spectrographic samples. The index of 1·55 is compatible with the range in index of refraction of maskelynite, however, and other indications concerning the composition is reviewed below together with a discussion of the analytical attempt.

(B) *Apparatus and techniques*

1. *X-ray work.* The specimen mount used was a glass capillary rod, $\frac{1}{2}$ mm or more in diameter over most of its length, but tapered down at one end so that the tip was roughly of the same diameter as the mineral fragment it was to receive, say from 30 to 100 μ. The tip could be left as cut or rounded by fire-polishing; a uniform, vanishingly thin coat of Vaseline was then applied by dabbing the tip with

a coated needle and subsequently warming the capillary. Thus the specimen adhered strongly to the tip, yet the X-ray beam encountered neither artificial glass nor Vaseline on its direct route to the mineral fragments. However, equiaxial grains are not firmly held by this mount.

The square-cut, flat tip is best when one merely determines whether the specimen is crystalline; but the few intense spots produced on the film by small single crystals are not always adequate for identification of the crystalline species.

Table 1

Temp. (°C)	Time (hr)	Air	Final condition of glass
302	<1	present	Completely annealed, black, brittle, opaque
255	1	present	Almost completely annealed, dark red
250	1	absent	Almost completely annealed, dark red
250	$2\frac{1}{2}$	absent	Completely annealed, blackened
208 ± 2	43	absent	Almost completely annealed, dark red
208 ± 2	63	absent	Completely annealed, very dark brown
206 ± 2	48	present	Almost completely annealed, dark red
180 ± 2	2041 (85 days)	absent	Some areas totally annealled, others partially;* amber

* This same specimen, still in its tube, was brought up to 206°C afterwards: the remaining strained areas becoming almost completely annealed in 14 hr. At this point the specimen was observed to have become warped and twisted. A total of 24 hr at 206°C sufficed to anneal the specimen completely and colour it a dark, ruddy brown.

For that, it is necessary to transfer the specimen to a round tip and there press it shrewdly with the side of the point of a thin, dry needle until it breaks into four or five pieces. The radiation used for olivine was Fe K_α (see Fig. 4); both this and Cu K_α and Mo K_α gave no spots with the glass.

2. *Annealing experiments.* Specimens annealed in air were mounted in a Vycor boat. For annealing with the exclusion of air, specimens were placed in thinwalled Pyrex capillaries of about $\frac{1}{2}$ mm internal diameter, tapered at one end to an internal diameter of 50 μ or less. This operation required the use of a micromanipulator to steady the transfer needle. The tubes were then filled with oil and sealed by means of a Nichrome wire heated electrically to yellow heat: the wide end of the tube must be sealed first or the technique is infeasible. Mineral oil was used at 180°C and silicone oil at the higher temperatures; both oils contained several per cent of β-naphthylamine, an oxygen scavenger, in solution and were heated before use to destroy any dissolved oxygen they may have contained. The tubes were placed in transparent containers and covered with silicone oil to permit the specimens to be viewed without the need to remove them from the tubes.

III. Results and Discussion

A. *Annealing data*

The results of the annealing experiments are summarized in Table 1. Consideration of this table brings out a number of effects: first, neither the reddening and darkening nor the rate of annealing were dependent upon the presence of oxygen: second, though darkening and annealing are associated phenomena, they are not

Fig. 1(a). Largest fragment of the Mighei glass. Polarized light, 100 diameters. Note longitudinal cracks, parallel to striae (poorly developed in this specimen).

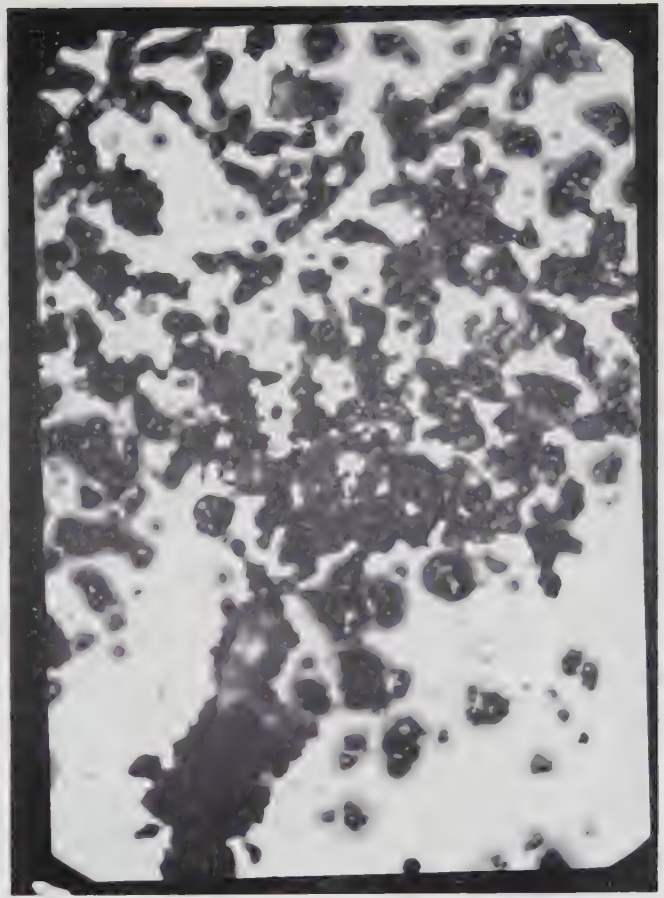


Fig. 1(b) Representative sample of the fusion crust of Mighei, at 100 diameters. Shown for contrast with Fig. 1(a).

Fig. 4. Spot pattern produced by a fragment of olivine, of approximately 0·2 μg, which had been broken on a round-tipped glass capillary. FeK_α radiation.

completely congruent, as darkening seems to be slower than annealing at low temperatures; third, while the specimens are consistent in behaviour at the higher temperatures, there is a considerable inconsistency *within a single specimen* at 180°C. The first two points receive some reinforcement and clarification as a result of an X-ray shot of the specimen that had been heated to 225°C; a faint ring-pattern being now obtained (see Table 2).

It is to be noted that the pattern did not consist of spots as with single-crystal material, the precipitating phase showing no preferred orientation. This is to be

Table 2*

d (Å)	Intensity (ranked in order)
3·71	1st
2·72	3rd
2·47	2nd
2·23	4th–5th
2·06	4th–5th

* Lines occurring on the Vaseline blank have been omitted. A Vaseline spacing close to 3·71 may be confounded with this line but cannot contribute more than a small fraction of its intensity.

expected when the parent phase is non-crystalline, while phases crystallized within true solids tend to hold fixed crystallographic relationships with the parent phase. What the precipitate may have been is uncertain due to the paucity of lines: the pattern may be equally well interpreted as haematite or ilmenite.

Here the spectrographic evidence, though scanty, may help. The glass samples, each of 0·2 μg or less, gave lines of Fe, Si and Cu that were not significantly stronger than those of the blanks. But these spectra were free of Ti, though a control experiment showed that less than 0·001 μg TiO_2 could be measured in a known $\frac{1}{2}$ μg silicate sample. The TiO_2 content of the glass thus seems to be less than 1 per cent, making the precipitation of detectable ilmenite unlikely.

On the other hand, haematite need not be dismissed merely because reddening also took place in the absence of air. There is ample evidence for the existence of ferric iron in carbonaceous chondrites prior to any possible weathering; for example, Cloëz (1864) found plentiful magnetite in Orgueil during an examination that took place less than a month after the fall of the meteorite. Other oxidized molecular species, including sulphates, have been reported by many observers; we ourselves have confirmed sulphate ion in the water extract of Mighei.

It is therefore not surprising that darkening should follow a different trend than annealing, for the reddening and darkening are thus seen to be phenomena dependent on processes of nucleation and growth by diffusion which are not necessarily tied to the factors producing relief of stress. It is particularly important in this context that the specimen heated at 180–206°C did not subsequently yield a pattern, though fully annealed; in addition, it was much lighter in colour than the 302°C specimen.

In spite of the agreement in indices of refraction, maskelynite, as found in Sherghotty, seems to be quite different from the Mighei glass. Birefringence

occasionally observed in maskelynite is not due to strain, but to adherent lamellae of pyroxene, which are quite easily detected by X-ray diffraction technique. Most important, maskelynite does not change colour on heating to temperatures as high as 500°C.

Maskelynite has not been found in carbonaceous chondrites (Mason, 1960).

On the third point, inhomogeneity in annealing, additional evidence requires us to discard the easy explanations. The particle annealed at 180°C showed five longitudinal striae: the marginal and central striae being very strongly birefrigent,

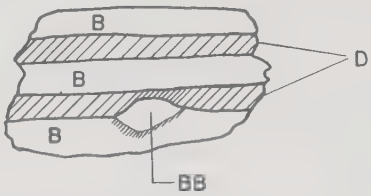


Fig. 2. Diagram of the fragment annealed at 280°C. The lower of the two striae marked (D) annealed completely in 28 days; the upper of the two annealed in 56 days; those marked (B) and the brightest area (BB) completed their annealing together after being raised to 206°C. The total annealing time was 2041 hr at 180°C followed by 24 at 206°.

the two intermediate striae being a trifle less brilliant. One of these intermediate striae took 28 days to become totally annealed, and the other took just exactly twice as long, namely 56 days. Just prior to the final disappearance of birefringence in each intermediate stria, the stria itself became divided into several irregular domains which differed in extinction angle by several degrees, although extinction angle had previously varied continuously from one end of the stria to the other. (See diagram in Fig. 2.)

Since any reasonable hypothesis about the rate of release of strain requires that the rate be a function of the amount of strain present at each instant (Lillie, 1958), we cannot explain the facts above by supposing that the striae have been strained differently, for if that were the case they should become more similar in appearance as time went on. The idea that the striae represent different thicknesses of uniformly strained material is subject to the same difficulty. While variation in thickness was indeed so great as to cause us to give up any idea of quantitative work with the birefringence, this is actually beside the point, for *ex hypothesi* one would expect zones of different thickness to come closer to one another in absolute birefringence as annealing progressed.

The hypothesis that the striae represent zones of different composition answers one question while posing another: why did striated particles anneal homogeneously at higher temperatures?

(B) *Annealing rate*

The explanation called for must therefore be more subtle. Fig. 3 shows the failure of two rules which can be used to describe the annealing of glasses in general.

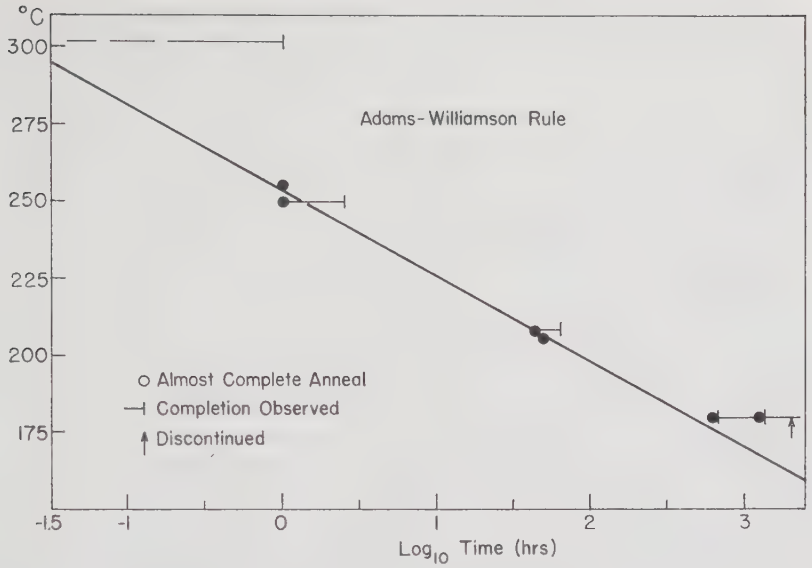


Fig. 3(a) Plot of temperature vs. log time for the annealing results, conforming to the ADAMS and WILLIAMSON rule (1920).

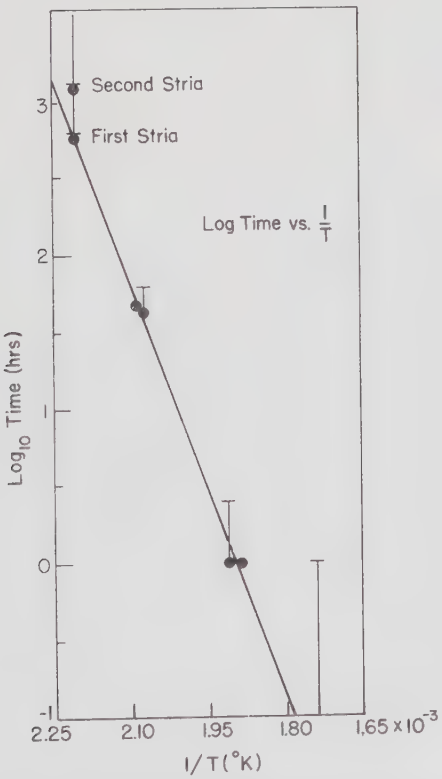


Fig. 3(b). Plot of log time vs. reciprocal temperature for the same annealing results. It is plain that either rule describes the data adequately at the higher temperatures.

The linear relation between temperature and log time for percentage reduction of strain is an empirical rule, still used in the glass industry, which was first put forward by Adams and Williamson (1920). Consideration of a simple mechanism of viscous flow suggests instead a linear relation between the reciprocal of the absolute temperature and log time, following Lillie's discussion. Both rules fail at low temperatures, although they both describe high-temperature phenomena fairly well: this is true of technical glasses and the Mighei samples alike. Lillie (1933, 1958), in discussing the failure of such rules for technical glass, showed that internal equilibrium is attained only slowly at low temperatures; for example, there is a change in viscosity in glass held at a steady temperature, the initial viscosity depending on the history of the glass, and the final value being approached asymptotically as an equilibrium value. This seems to argue that variation in the statistical topology of the siloxane network can be preserved for times comparable to the annealing time when the temperature is sufficiently low.

The present experimental work, though partly qualitative, is sufficiently accurate to show good agreement with either rule above 180°C. This is true also if one replaces times for the "almost completely annealed" condition with the "completely annealed" data. (The point at 300°C represents an over-run.) But, to overstate the obvious, any monotonic non-horizontal curve passing through one of the data at 180°C must miss the others by a substantial margin. That one of these points is close to the straight line of the plot is probably quite fortuitous. It seems clear that at this temperature the equilibrium viscosity is approached about as slowly as the annealed condition, and that the striae differ primarily in viscosity and hence annealing rate.

IV. Origin of Mighei Glass

The considerations presented above impose restrictions on hypotheses concerning the origin of the glass. It is quite unreasonable to expect thermal shock or any sort of heat treatment whatever to produce such differences in annealing *rate* in zones separated by only a few tens of microns. But more can be said. The strain itself, it must be remembered, is distributed in a peculiar way. The whole fragment, viewed perpendicularly to its plane of cleavage, appears birefringent; layers spalled off, which are of course spalled from a parallel plane, are themselves everywhere birefringent. This argues a structure built up of sheets stacked in such a way that every second one is under longitudinal compression, while the alternating sheets are under longitudinal tension. No other structure of an amorphous material can explain both the mechanical and optical properties of the Mighei glass. One does not see how this structure can be produced by a simple routine of heating and chilling: indeed the difficulty is to see how it can be produced at all.

Glass has been formed by mechanical shock by De Carli and Jamieson (1959), using feldspars and quartz as starting materials. However, structures such as are shown by the Mighei glass have not been noted so far.*

We would like to suggest that the origin of the strain is not physical, but chemical. While it is not yet possible to specify the exact process, certain suggestive

* *Note added in proof*—Dr. Rustum Roy has suggested, by a personal communication, that the Mighei glass may have had a shock origin. For example, by applying a 180 kilobar shock he has succeeded in increasing the refractive index of SiO_2 glass from 1·458 to 1·550, owing to an increase in density.

analogies have been found, for example the weathering and leaching of artificial glasses. Another possibility to be considered is cyclical deposition of layers of amorphous silicates or amorphous compounds of network-forming elements other than silicon.

We find that a glass object can produce strained films under the proper conditions of leaching. A specimen of common technical glass exposed to 28 per cent ammonia solution (reagent) developed a curious condition over the period of a year: the composition of the entire exposed surface had changed by leaching to the point where it could be peeled off as a layer. Below the waterline the layer had peeled off and was strain-free. Above the waterline it was still adherent to the basis glass and in various places was highly birefringent. That this birefringence was due to strain was shown by prodding such areas gently with a needle: the film would spall off explosively and lose its birefringence.

In this context it is interesting to note that ancient, weathered artificial glasses, particularly those of Roman and Syrian manufacture, are reputed to be often considerably strained (Harden, 1956). It seems reasonable to assume, as these technologists were capable of fabricating objects of many different glass compositions welded together, that they understood the importance of annealing, and hence that glassware left their factories while in a strain-free condition. The strain thus would seem to be the result of ordinary subsoil weathering.

It is obvious that many different hypotheses of the origin of the Mighei glass can be invented. They must, however, have certain features in common. The conditions postulated must be relatively gentle, for the experimental work makes it clear that 180°C represents an absolute upper limit for processes requiring more than a week or so for their completion. Longer periods at 180°C begin to approach the 28 days required to anneal the faster of the intermediate striae. Again, the temperature cannot have been as high as 206°C for as long as a day.

Conditions must also have been such that crystallization was relatively slow and difficult, for crystalline minerals forming in competition with the glass would have otherwise consumed all of the available material. This rules out most of the hydrothermal range, further reducing the maximum temperature and pressure allowable. One might wish to extrapolate the annealing curve downwards to give maximum times at temperatures at the lower end of the hydrothermal range, but this is obviously unwise.

Since Boato's work (1954) leaves us with no doubt that Mighei was exposed to water while in its parent body, the ordinary range of aqueous chemistry, plus the lower end of the hydrothermal range, seems acceptable. This interpretation accords well also the view that the surface regions of the meteorite parent bodies were altered by aqueous solutions charged with volatiles (Urey, 1956; Fish *et al.*, 1960).

Further evidence for the action of liquid water on the carbonaceous chondrites is the presence of the white veins in Orgueil. These consist of epsomite (DuFresne, 1957). Even if it is supposed that the magnesium sulphate was introduced in some other state of hydration than the heptahydrate, it is difficult to see how it could be introduced at all if liquid water were not the agent.

It should now be possible to formulate a tentative history for the meteorite

which is compatible with the results of earlier workers as well as those presented in this paper.

In the formation of Mighei, products of magmatic processes, such as olivine, were mechanically fragmented and mingled with substances of cold origin, carbonaceous materials, etc. This semi-compacted mass was acted on by liquid water under conditions which were only mildly hydrothermal or even less extreme. After the removal of the liquid and some drying-out of the mass, temperatures never rose to as high as 180°C for much more than a week's time. Indeed, the temperature can never have risen to the vicinity of 300°C, for a mass of more than a kilogram or so would be unable to cool rapidly enough to permit the glass to remain unannealed. Again, the meteorite cannot have spent much more than a day at temperatures as high as high as 208°C. Ultimately, as has been mentioned in the introduction, the temperature declined to less than −70°C and so remained during most of the history of the meteorite.

Acknowledgements—Our thanks are due to Mrs. Betty Nielsen for the photographic work, to Dr. S. K. Roy of the Chicago Museum of Natural History for a sample of Mighei, to Dr. L. Ann DuFresne for improvising and employing the microgram-sample spectrographic method, and to Dr. Massimo Marezio for many enlightening discussions on X-ray technique.

One of us (E.R.D.) wishes to thank the National Science Foundation and the United States Rubber Company for fellowships covering part of the time in which this and related work was done.

References

Adams L. H. and Williamson E. (1920) The annealing of glass *J. Franklin Inst.* **190,** 597–631, 836–870.

Boato G. (1954) The isotopic composition of hydrogen and carbon in the carbonaceous chondrites. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **6,** 209–220.

Cloëz S. (1864) Note sur la composition chimique del la pierre météorique d'Orgueil. *C.R. Acad. Sci., Paris* **58,** 986–988; Analyse chimique de la pierre météorique d'Orgueil. *C.R. Acad. Sci., Paris* **59,** 37–38.

DeCarli P. S. and Jamieson J. C. (1959) Formation of an amorphous form of quartz under shock conditions. *J. Chem. Phys.* **31,** 1675–1676,

DuFresne E. R. (1957) To be published.

Fish R. A., Goles G. G. and Anders E. (1960) The record in the meteorites—III. On the development of meteorites in asteroidal bodies. *Astrophys. J.* **132,** 243–258.

Freidheim C. (1888) Uber die chemische Zusammensetzung der Meteoriten von Alfianello und Concepcion. *Sitzber. kgl. preuss. Akad. Wiss.* **1,** 365.

Gerling E. K. and Rik K. G. (1955) *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **101,** 433.

Goles G. G., Fish R. A. and Anders E. (1960) The record in the meteorites—I. The former environment of stone meteorites as deduced from K^{40}–Ar^{40} ages. *Geochim. et Cosmochim. Acta.* **19,** 177–195

Harden D. B. (1956) In *History of Technology* Vol. II, Chap. 9, esp. pp. 333–337. Oxford University Press, London.

Lillie H. R. (1933) *J. Amer. Ceram. Soc.* **16,** 619–631.

Lillie H. R. (1958) In *Handbook of Physics* (Edited by E. U. Condon and H. Odishaw) pp. 8–89 to 8–93. McGraw–Hill, New York.

Mason B. H. (1960) Private communication.

Mueller G. (1953) The properties and theory of genesis of the carbonaceous complex within the Cold Bokkeveld meteorite. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **4,** 1–10.

Urey H. C. (1956) The origin of the moon's surface features. *Sky and Telescope* **15,** 2–7.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1961, Vol. 23, pp. 209 to 218. Pergamon Press Ltd. Printed in Northern Ireland

Origin of free radicals in carbonaceous rocks*

J. Duchesne, J. Depireux and J. M. van der Kaa
Institute of Astrophysics, University of Liège, Belgium

(*Received* 2 *August* 1960)

Abstract—The problem of the genesis of free radicals encountered in coals, lignites, peats and petroleum is analysed. Two hypotheses concerned with the botanical origin and the effect of natural radioactivity are put forward. Whereas the former is able to give account of the facts for peats, the latter, combined with the geothermal hypothesis, allows us to afford a general solution for this problem.

1. Introduction

Since 1954 a great deal of effort has been devoted to the study of paramagnetic resonance of coals and also of heat-treated organic compounds (Ingram and Bennett, 1954; Uebersfeld *et al.*, 1954; Van Gerven *et al.*, 1956; Ingram, 1957; Uebersfeld and Erb, 1957). In coals, the number of paramagnetic centres was shown to amount to from 10^{10} to 10^{20} centres per g; the resonance lines were found to be narrow (a few gauss at room temperature with a nominal magnetic field of 3300 G) and the spectroscopic splitting factor g was close to 2·002. In organic compounds, such as sugars and any other carbonaceous substances, a large number of unpaired electrons became trapped during carbonization at different temperatures *in vacuo*, and the corresponding resonance lines were similar in shape and position (Bennett *et al.*, 1955). Systematic research on these subjects with a view to determining what physical and chemical factors may affect free radical concentration made it almost certain that the mechanism responsible for trapping the unpaired electrons was to be associated with the carbon structure itself (Uebersfeld, 1956). Radical stabilization would perhaps be reached in condensed aromatic rings in which the free spin would be that of an unpaired π-electron largely delocalized.† However, although some progress has been made in the understanding of the numerous facts discovered, no definite mechanism has been suggested up to the present for the primary act of radical formation. However, the general inference, resulting from the striking parallel between carbonization of coal and organic matter, that geothermal conditions and oxidation effects play a decisive part, must be borne in mind (Uebersfeld, 1959). In order to be able to go more deeply into this fundamental problem, we decided to widen the field of observation, so as to include a detailed study of lignites and peats. It was all the more interesting to investigate these carbonaceous rocks that Gutowsky *et al.* (1958) (see also Brown *et al.*, 1960) had just discovered the presence of 8×10^{18} free radicals per g

* The research reported in this document has been sponsored in part by the Air Office of Scientific Research of the Air Research and Development Command, United States Air Force, under Contract AF 61(052)-167, through the European Office, ARDC.

† It is, however, to be mentioned that a recent analysis of spectra of coals seems to indicate that structures of aromatic type are less represented than it was to be supposed (Friedel and Queiser, 1959; Gilbert, 1960). A similar conclusion is reached by Pacault (1959) on the basis of diamagnetic measurements.

in asphaltene particles of Mississipian oil from the Illinois basin. Before undertaking this research, a preliminary investigation was considered most important and this concerned the free radical content of dried plants and fossils. An analysis of such specimens seemed helpful in order to provide an answer to the question as to whether or not the final stage as represented by peats, lignites and coals is dependent on the initial stage represented by plants.

2. Experimental Technique

A standard type electron spin resonance spectrometer built in our laboratory was used, working in the X-band with a reflection rectangular cavity excited in the TE_{012} mode. The klystron frequency is locked to that of the measurement cavity by means of an automatic frequency control, using it as a discriminator. The external magnetic field of 3300 G is provided by a 6-in. Varian electromagnet and is modulated at 416 c/s. The derivative of the absorption line thus obtained is traced out by a recording millivoltmeter after selective amplification and phase-sensitive detection. The substance to be studied is contained in a small quartz tube (internal diameter 3 mm) and is placed in the axis of the cavity. The number of paramagnetic centres is determined by comparing the area of the absorption line under consideration and that of a known weight of DPPH, the proper width of both lines having been taken into account.

3. Free Radicals in Dried and Fossilized Plants

It is well known that green leaves exhibit paramagnetic resonance about 5 G wide (Commoner *et al.*, 1954). As regards dried herbaceous vegetation and oak leaves, we found that some paramagnetism, ranging from 2×10^{15} to 10^{16} centres per g, remains. This corresponds well to values observed in freeze-dried materials (Pake *et al.*, 1955). This would seem to imply that the free radicals in plants may be trapped and stabilized after the plants have died. However, the fact that their concentration is definitely lower than in coals and even than in lignites, as we shall see, shows that other factors intervene in these rocks. It will now be shown to what extent the free radical content in coals depends on the botanical species (Depireux *et al.*, 1959).

Different classes of fossils, belonging to the Carboniferous,* were therefore studied. These may well be called "pure bodies" as opposed to coal itself. The major groups of the carboniferous flora were the Pteridophyta, including Articulatae, Lycopodiales and ferns, and the Gymnospermae with the Pteridospermae and the Cordaitales. The fossils studied originated in the Westphalian A of the Liège coal basin (Belgium); they were found over the coal seams at a stratigraphic depth of 690 m (horizon of Maurage is taken as a reference). It was not surprising to find that these fossils too contained large concentrations of free radicals of about 10^{18} per g. It may be seen from Fig. 1 that the values corresponding to samples of the same species, found at the same place, show definite differences. Undoubtedly, these appear to be larger than in the case of coal itself, but this situation might

* It is perhaps worth while mentioning here that Alum shales from the Upper Cambrian of Oslo (Norway) with a rather high carbon content, as well as dark Ordovician and Silurian shales, which were examined by the same method showed resonance lines of the same type.

perfectly arise from the fact that the separation of the fossil from its rock has contaminated it. There is therefore no reason to believe that the history of the plant before it was buried does play any real part in the free radical content. On the other hand, when the centres of gravity of the values corresponding to different species are considered, we find that they do not differ by more than 20 per cent. This result cannot at present substantiate the idea that the nature of the plant would have played any role. Fig. 1 shows clearly that the fossils contain, *grosso modo*, the same amount of free radicals as the coal besides which they have been

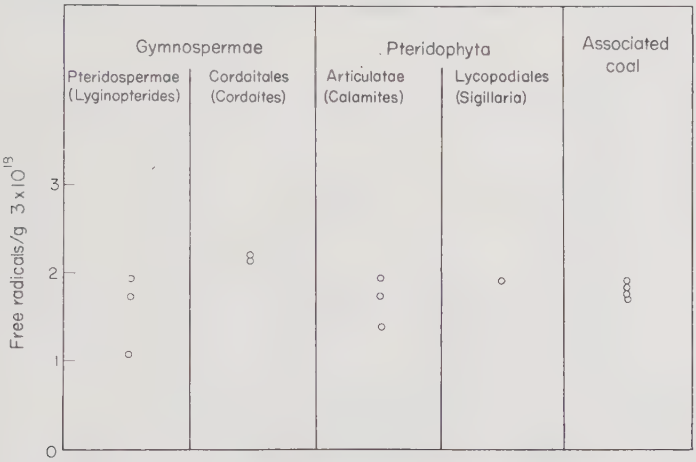


Fig. 1. Free radicals content of typical plant fossils.

discovered. The dispersion of the points is within the range of the errors affecting the measurements. The line widths are almost constant and amount to about 10 G. The g-value is quite close to the pure spin value. It is to be noticed that a determination of the content of volatile matter in all the fossil samples studied gave values ranging from 13·3 to 14·2 per cent, which permits the estimate of the fixed carbon content at 84 per cent.* Therefore, fossils and associated coals are not only indistinguishable by their free radical content, but also by their chemical composition. Incidentally, this clearly shows that both types of systems have been submitted to the same degree of evolution.

4. Free Radicals in Peats

The main interest of the study of peats lies not only in the fact that their degree of burying is negligible, but also that they represent the first stage of transformation of plants. In peats belonging to the Baraque Michel and the Fagne Wallonne (Belgium) and to Katanga (Congo), we found a free radical content in the range of 5×10^{15} to 4×10^{16} per g. It is to be noticed that all the plants debris was removed from the measured samples and that the part finally retained was essentially the fine powder remaining after vacuum drying at room temperature.

* The ultimate analysis of the associated coals gave the following results (per cent): carbon 91·8, hydrogen 4·3, nitrogen 1·5, sulphur 0·9, oxygen (by difference) 1·5.

5. Free Radicals in Lignites

The study of lignites was considered as important because these too have been buried at shallow depths and therefore presumably have not been submitted to geophysical factors (temperature and pressure) in sufficient intensity to explain the production of large concentrations of free radicals. When our investigation was undertaken, the only reference, to our knowledge, concerned with their free radical content was due to Uebersfeld (1956), who wrote that lignites generally give very weak lines (lignite from Fuveau) or even no line at all (lignite from Hostens). In the case of lignites from Eschweiler and Bergheim (Rhine basin) and from Trimmelkam

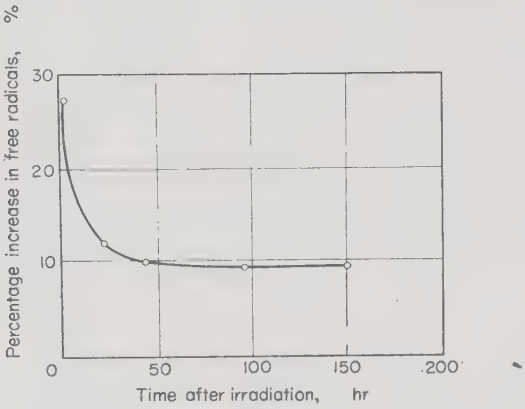


Fig. 2. γ-Radiation enhancement of free radicals content in coal.

(Austria), we found free radicals whose concentrations per g vary between 2×10^{16} and $1{\cdot}7 \times 10^{17}$.* These huge concentrations which reach values nearing those of coals of low rank are very striking and must be explained. It is to be noticed that in peats as well as in lignites, line widths and g-factors are close to the values generally observed for coals.

6. The Effect of Ionizing Radiations on Coals and Peats, and of Heat on Peats

The set of results now reached seems already to show that the carbonization processes cannot be entirely responsible for the genesis of free radicals. It is to be noticed that recent research by Uebersfeld (1959) has not yet given decisive arguments on the distribution of the radicals in the bulk and at the surface of coal. It was therefore decided to examine in what measure free radicals can be created in coals and peats by the action of high-energy radiation. Among the different possibilities envisaged the γ-rays of ^{60}Co were chosen as a source, for this type of radiation was at our disposal. A dose of $8{\cdot}4 \times 10^7$ r of γ-rays delivered at a rate of 35×10^4 r/hr was found to create about $4{\cdot}5 \times 10^{17}$ new free radicals in a coal belonging to the Liège basin (Castagnette seam at Bellevue) and containing initially $1{\cdot}7 \times 10^{18}$ centres per g. As shown in Fig. 2, the level reached immediately after irradiation was subject to rapid decay which, after 50 hr, reduced the number of new

* Free radical concentrations as high as $1{\cdot}2 \times 10^{18}$ per g have been reported by Friedel and Breger (1959) for a lignite from North Dakcta.

stabilized free radicals to $1{\cdot}7 \times 10^{17}$.* The irradiation yield G deduced, which measures the number of free radicals formed by an energy absorption of 100 eV, was found to be about 3×10^{-3}. Another coal of the Liège basin (Quatre-Jean seam, Quatre-Jean) gave, in similar conditions, reliable results, namely $G = 6 \times 10^{-3}$. It appears that neutrons are also able to produce free radicals especially in high rank coals (Friedel and Breger, 1959). As regards peats, a sample from Katanga with an initial free radical content of 2×10^{16} per g was characterized as deduced from the data given in Fig. 3 by a lower G of $0{\cdot}2 \times 10^{-3}$, but instead of

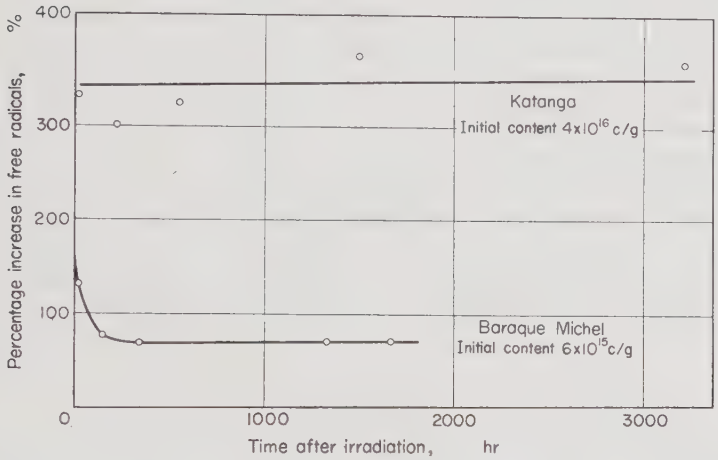


Fig. 3. γ-Radiation enhancement of free radicals content in peats.

partially decaying with time (as for coals) the effect may be considered as practically constant. As opposed to this, however, a peat originating from the Baraque Michel was subject to a marked recovery and the G derived from the data given in Fig. 3 amounted to $1{\cdot}3 \times 10^{-5}$. On the other hand, peat originating in the turf-pit of the Fagne Wallonne was submitted to carbonization at various temperatures under vacuum. It was shown that heating at a temperature of 200°C is sufficient to create about 10^{17} paramagnetic centres. This is of the same order of magnitude as the results found in the case of coals, though a more detailed study on vitrains by Smidt and van Krevelen (1959) showed that the question is complex, and that the yield in free radicals not only depends upon the carbon content, but also upon the rate of heating.

7. Spectroscopic Analysis of Peat

The fact that agents are able to create organic free radicals in the different types of carbonaceous solids studied does not necessarily imply that the resonance lines belonging to natural samples are entirely related to such sorts of particles. Indeed, it does not seem to have been demonstrated until now that paramagnetic ions, present as impurities, do not give any significant contribution to the observed lines. It has been felt necessary, in view of the importance of the question considered, to

* This final ten per cent increase in the free radical content was determined, as usual, by comparisons of the line intensities of the irradiated and unirradiated samples. Under these conditions, it was practically certain that the accuracy obtained was better than a few per cent.

try to produce a further argument in favour of the organic nature of the free radicals. The metal content of a typical peat was therfore analysed by ultra-violet emission spectroscopy (direct reading spectrometer). Table 1 summarizes the results so obtained among which Fe, Cu, Cr, Ni, Ti, V, Mn, Ag, Co must now be considered as possible sources of paramagnetic resonance.

As a matter of fact, the spectrum of titanium does not seem to have been

Table 1.

Element	Peat
Ca	+++
Mg	+++
Si	+++
Fe	+++
Al	+++
P	++
Cu	++
Cr	++
Na	++
K	++
Ni	++
Ti	+
Zn	+
Pb	+
V	+
Mn	+
As	+
Sr	+
Ag	traces
Co	+
W	traces
B	absent
Sn	+

\+ : very weak lines.
++ : strong lines.
+++: very strong lines (the element may be quantitatively determined by chemical means).

observed at temperatures higher than 4°K, whereas it is known that Cr^{3+}, Co^{2+} and Ni^{2+} give no resonance in the NaF lattice above 20°K (Hayes and Jones, 1958). On the other hand, in all the compounds studied until now, Ni, Cu and Ag have a quite different spectroscopic splitting factor from that measured at 2·002 in our samples. As regards manganese, it may be ascertained that within the range of the small concentrations estimated here, this ought to give rise to its characteristic fine structure. The only elements whose influence cannot be eliminated by arguments of this sort are vanadium and iron. In the former case, the concentration was brought up to 1 per cent, using vanadyl sulphate. The spectrum thus obtained showed a six-lines structure, but without any overlap with the peat single line. In the latter case, no effect was observed on the line intensity for Fe^{2+} (ferro-ammonic sulphate, ferrous sulphate) concentrations up to one per cent. On the

contrary, for Fe^{3+} (ferric ammonium sulphate) concentrations amounting to one-tenth of 1 per cent, the peat resonance line is observed at about double its intensity. However, as it is known that the iron content of peat reaches the above-mentioned percentage (Malmer and Sjörs, 1955), it was clear that the question of the origin of the signal was not solved. But taking into account the fact that the ratio of ferrous over ferric in peats is great (Malmer and Sjörs, 1955), it could be anticipated that natural iron could not account for the whole intensity of the peat line. With a view to definitely clearing up this question, the iron concentration was accurately determined in peat samples in which the free radical content varied in the ratio of about 10. The result showed an almost constant value of about 10^{-3} g/g, and no correlation was found between free radicals and iron content. The interpretation of this is that, whatever may be the degree of oxidation of the iron, the intensity of the resonance line must be largely independent upon it. It is almost certain that, not only in peats, but also in dried plants, whose iron content is even generally less (Malmer, 1958), the main source of resonance lies in particles of organic nature. In coals, it was shown (Smidt, 1960) that the number of paramagnetic centres measured is so high that it is out of the question to attribute these as being due to the existence of the iron. An iron analysis performed in lignites of Trimmelkam did not show any sign of correlation between iron and free radical concentrations.

8. Interpretation: Radiochemical Hypothesis

Obviously, it could be assumed that a large part of the effect discovered in peats derives from the free radicals surviving in dried plants. In both cases, there is an approximately equal quantity of free radicals. But it is quite clear that such an explanation could not be extended to lignites in which the free radicals are in certain cases ten times more numerous than in the richest dried plants. The success encountered in the experimental irradiations, encouraged us to enquire to what extent the natural radioactivity of the rocks might be responsible in its turn, for the genesis of the free radicals. With this in view, the radioactivity of lignite and peat samples was measured using an α-scintillator and the results were expressed in grammes of uranium per gramme of substance, meaning that uranium and thorium contents were not distinguished. It is to be noted that the other main plants constituents such as ^{40}K and ^{14}C which mainly disintegrate into β-particles are presumed to play a relatively less important role either through lack of concentration or because their life span is too short. They will therefore be disregarded here.* Peats belonging to the Fagne Wallonne were found to have an almost uniformly distributed uranium content as high as 10^{-6} g/g.† From this, making the reasonable assumption that the radiochemical yield of the α-particles is equal to that one measured for γ-rays, it is easy to deduce that not more than 10^{12} free radicals should be created instead of about 10^{16} observed. 10,000 years was adopted as being the approximate age of the peats involved. It is therefore to be concluded that presumably radiation plays here a secondary role and that the primary effect

* The cosmic rays which only can be active on the surface have much too low an intensity of 30 mr per year (Dauvillier, 1954) to contribute significantly to the genesis of free radicals.

† Samples originating from Baraque Michel were found much less rich in uranium, with an upper value of 10^{-7}.

arises from the vital activity of the plants themselves in producing the normal content of free radicals in peats.

In lignites, on the contrary, the uranium content becomes particularly high and, in fact, about one-hundred times greater than for peats, namely in the case of Trimmelkam samples, in which we found concentrations as high as 10^{-3} g/g. In this case, natural radioactivity becomes of primary importance. Preliminary results obtained using α-particles of 17 MeV showed that free radicals may be created with yields the order of magnitude of which amounts to 6×10^{-3}. On assuming an average age of 20 million years, it was deduced that 10^{19} free radicals per g would be expected to be created. For Eschweiler and Bergheim materials, much less rich in uranium (10^{-6} g/g), the calculated value for free radicals amounted

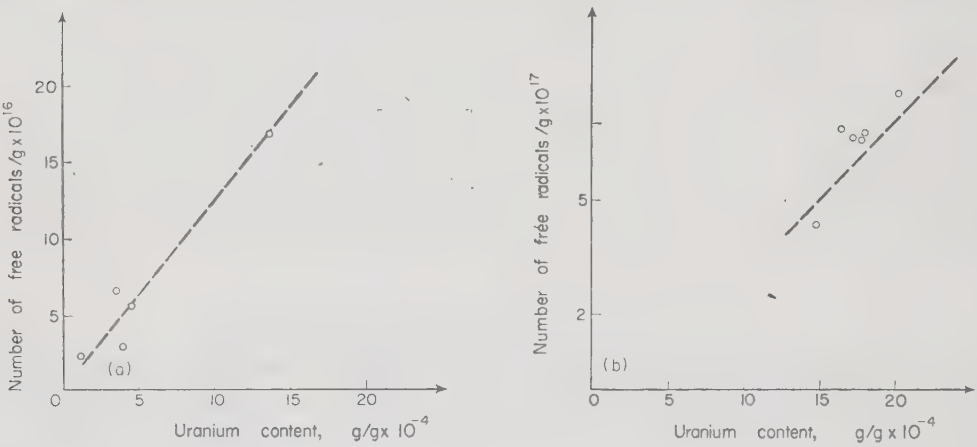


Fig. 4. Relation between free radicals and uranium contents.

to about 10^{16}. The latter figure fits in very well with the observed values. The former one, on the other hand, seems much too high, but it is to be remarked that the G-value measured refers to the final stage of evolution instead of being integrated over the lifetime of the rock studied. Furthermore, it is to be recalled that according to up-to-date theories on the mineralization of uranium it is believed that the deposition of that metal would be rather epigenetic than syngenetic (Nekrasova, 1958). This factor, which might intervene in certain cases, would have a decreasing influence on the genesis of the free radicals and might perhaps account for some part of the discrepancy between observed and calculated values for Trimmelkam lignites. Further evidence in favour of the role played by uranium lies in the approximate linear dependence between concentrations in uranium and free radicals in the case of the Austrian lignite. This material was found to be somewhat heterogeneous as regards uranium whose concentration varies from 10^{-4} to 10^{-3} and this heterogeneity was reflected in the free radicals content of the corresponding fraction (Fig. 4(a).

Another significant case concerns the Cambrian Swedish "Kolm" which has the peculiar property, according to the coal petrographs (Stach, 1958; Teichmüller, 1958), of being a high rank coal whereas, from geological conditions, it ought to be a

lignite. Measurements which we have performed on this material, the uranium content of which amounts to $1{\cdot}8 \times 10^{-3}$, have given free radical concentrations as high as 6×10^{17}. As shown in Fig. 4(b), a linear relation between uranium and free radical concentrations was again obtained. In coals the uranium content is generally very low, approximately 5×10^{-9} g/g, so that in spite of a lifetime as great as 200 million years only 10^{15} free radicals per g can be accounted for as compared with the values of 10^{18} generally observed. It is therefore quite clear that in the normal coals the uranium effect is masked by geothermal effects due to the great depths of burying.

It may be concluded that the genesis of free radicals in carbonaceous rocks is the result of a double process due to radioactivity and to geothermal factors. Whereas where lignite is concerned, radioactivity is the more important factor, in the case of true coal the geothermal factors are predominant. As regards peats, the normal free radical content deriving from embedded plants must be taken into account. Although the precise nature of the free radicals involved remains largely undetermined, a remarkable property emerges, namely their practically infinite lifetime!

As radioactivity now seems to be an important factor of the general evolution of carbonaceous rocks, experiments are now in progress with a view to reproducing these phenomena in the laboratory and to extend the theory to the case of petroleum.

Acknowledgements—We are greatly indebted to Professors P. Michot, W. Petrascheck, and W. Wetzel, and to Drs. M. Bouillenne-Walrand and G. Henningsmoen for their generous supply of various samples.

Thanks are also due to Professor M. de Hemptinne who gave us facilities for using the cyclotron of the University of Louvain. We acknowledge the kind help of Professor G. Duyckaerts, the Centre National Belge de Recherches Métallurgiques and the Centre d'Etude de l'Energie Nucléaire in the case of chemical analyses.

References

Bennett J. E., Ingram D. J. E. and Tapley J. G. (1955 *Paramagnetic Resonance in Different Forms of Carbon, in Defects in Crystalline Solids*, 65–73, Physical Society, Bristol.

Brown T. H., Gutowsky H. S. and Van Holde K. E. (1960) *Chem. Engng. Data* **5**, No 2, 181.

Commoner B., Townsend J. and Pake G. E. (1954) Free Radicals in Biological Materials. *Nature, Lond.* **174**, 689–691.

Dauvillier A. (1954) *Les Rayons Cosmiques* pp. 417–418, Dunod, Paris.

Depireux J., Duchesne J. and van der Kaa J. M. (1959) Résonance électronique paramagnétique dans les fossiles végétaux, *J. Chim. Phys.* **56**, 810–812; Sur l'origine des radicaux libres dans les charbons et les pétroles, *Bull. Acad. Roy. Belg.* **45**, 714–725.

Friedel R. A. and Breger I. A. (1959) Free radical concentrations and other properties of pile irradiated coals, *Science* **130**, 1762–1763.

Friedel R. A. and Queiser J. A. (1959) Ultra violet—visible spectrum and the aromaticity of coal, *Fuel* **37**, 369–380.

Gilbert L. A. (1960) Reflectance of coal vitrains in the visible and ultra violet compared with that of graphite. *Nature, Lond.* **186**, 143–144.

Gutowsky H. S., Bray B. R., Rutledge R. L. and Unterberger R. R. (1958) Carbonaceous free radicals in crude petroleum. *J. Chem. Phys.* **28**, 744–745.

Hayes W. and Jones D. A. (1958) Paramagnetic Impurities in NaF. *Proc. Phys. Soc. Lond.* **71**, 503–505.

Ingram D. J. E. and Bennett J. E. (1954) Paramagnetic resonance in activated carbon. *Phil. Mag.* **45**, 545–547.

Ingram D. J. E. (1957) *Electron resonance studies of heat-treated organic compounds.* Proceedings of the 3rd Conference on Carbon, p. 93–102, Pergamon Press, London.

Malmer N. and Sjors H. (1955) Some determinations of elementary constituents of mire plants and peats. *Bot. Notiser* **108**, 46–80.

Malmer N. (1958) Note on the Relation between the Chemical Composition of mire plants and of peat. *Bot. Notiser* **111**, 274–288.

Nekrasova Z. A. (1958) The origin of uranium mineralization in coal, in *The Geology of Uranium*, p. 41, Consultants Bureau, New York.

Pacault A. (1959) in Les radicaux libres dans les matières charbonneuses—Discussion. *J. Chim. Phys.* **56**, 809.

Pake G. E., Weissmann S. I. and Townsend J. (1955) Paramagnetic Resonance of Free Radicals. *Disc. Faraday Soc.* **19**, 147–158.

Smidt J. and van Krevelen D. W. (1959) Electron spin resonance of vitrains, *Fuel* **38**, 355–368.

Smidt J. (1960) Metingen aan Steenkool met Behulp van Magnetische Resonantiemethoden, p. 68, Doctoral thesis, Waltman, Delft.

Stach E. (1958) Radioaktive Inkohlung. *Brennstoff-Chem.* **21**, 329–331.

Teichmuller M. and R. (1958) Inkohlungsuntersuchungen und ihre Nutzanwendung, *Geol. en Mijnbouw*, **20**, 41–66.

Uebersfeld J., Etienne A. and Combrisson J. (1954) Paramagnetic resonance, a new property of coal-like materials. *Nature, Lond.* **174**, 614.

Uebersfeld J. (1956) Etude des radicaux libres dans les substances irradiées (Rayons gamma et les charbons. *Ann. Phys. Paris*, **13**, (1), 395–462.

Uebersfeld J. and Erb E. (1957) *Paramagnetic resonance in coals and heat-treated organic compounds.* Proceedings of the 3rd Conference on Carbon, p. 103–111, Pergamon Press, London.

Uebersfeld J. (1959) in Les Radicaux libres dans les matières charbonneuses—Discussion. *J. Chim. Phys.* **56**, 809.

Van Gerven L., Van Itterbeek A. and De Wolf E. (1956) Résonance paramagnétique électronique dans du charbon du Donetz. *J. Phys. Rad.* **17**, 140–142.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1961, Vol. 23, pp. 219 to 232. Pergamon Press Ltd. Printed in Northern Ireland

Radioactive species produced by cosmic rays in the Aroos iron meteorite

Masatake Honda and James R. Arnold
School of Science and Engineering, University of California,
La Jolla, California

(*Received* 12 *October* 1960)

Abstract—The iron meteorite Aroos fell on 24 November 1959. Using a sample received in February 1960, we have measured the content of eighteen cosmic-ray produced radioactive nuclides in this meteorite. All were separated by wet chemical methods. A low-level X-ray proportional counter was used for a group of electron-capture species; β- and γ-counting were used for the others. The activities of the long-lived species Be^{10}, Al^{26} and Mn^{53} were close to those found previously in the meteorites Williamstown and Grant. The value for Cl^{36} was also consistent with earlier work. Much less K^{40} was found, indicating a shorter cosmic-ray age for Aroos.

Comparison of the activities of the groups Mn^{53}–Mn^{54}, Ti^{44}–Sc^{46}–Ca^{45}, Na^{22}–Al^{26}, and Cl^{36}–Ar^{37}–Ar^{39} (data of Fireman and de Felice, 1960) indicates constancy of the cosmic-ray flux over millions of years within a factor of 2 or 3. Comparison of the groups Mn^{54}–V^{49}–Na^{22}, and Ti^{44}–Si^{32}, among others shows the great importance of low-energy particles in synthesizing products close to the target mass. Quantitative discussions will be given in a later paper.

Introduction

In a previous paper we have reported the content of five long-lived radioactive species produced by cosmic rays in several iron meteorites (Honda *et al.*, 1961). The terrestrial ages of these meteorites are too great to permit the study of short-lived isotopes. On 24 November 1959 the iron meteorite Aroos (Jardymlinsky) fell in Azerbaijan, USSR. Approximately 150 kg were recovered. Through the courtesy of Dr. E. L. Krinov, a slice weighing 320 g was received in our laboratory on 24 February 1960. In this paper we report on the activity of eighteen short- and long-lived radionuclides in this specimen.

The γ-ray spectrum of the intact sample was first measured by Anderson and van Dilla. Wet chemical processing was begun on 29 February. Fourteen chemical elements were isolated by a systematic separation method. The scheme was so arranged as to permit the early separation of 16-day V^{48} and 28-day Cr^{51}. β-, γ- and X-ray proportional counters were used for measurement.

The results for the long-lived species previously studied are quite similar to those obtained in the meteorites Williamstown and Grant. The short-lived nuclides provide new information to be compared with calculated production rates. This is especially important in attempting to determine whether variations in the cosmic-ray intensity have taken place over long periods of time. A detailed discussion will appear in a separate paper (Arnold *et al.*, 1961).

Method

A. *Chemical treatment*

A systematic fractionation scheme was set up for this work. Carriers for twelve elements were prepared in advance and checked for activity. The meteorite was dissolved in HNO_3–H_2SO_4 mixture in a closed system (in order to recover Ar^{39} for counting). After the addition of carriers, Cl was separated with $AgNO_3$. The

solution was converted to HCl by repeated addition and evaporation, and Fe^{III} was extracted into ether. The solution was next passed through an anion-exchange column to separate Co and others. From the effluent a hydroxide precipitation was made with ammonia, Ni remaining in solution. The precipitate was dissolved in HCl + H_2O_2 and adsorbed on a cation-exchange column. Elution with 1–6 M HCl removed Si, V, Ti, Be, Mn, Al, Cr and Sc successively. Each individual element was purified by extraction, precipitation and anion exchange. The filtrate from the hydroxide precipitation was acidified with H_2SO_4 and $Ni(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ was separated. The filtrate was evaporated and ammonium salts decomposed by heating. Calcium was separated as the carbonate, and sodium precipitated from acetone–HCl solution. Finally potassium and caesium were precipitated with tetraphenylboron. Elements were counted as the oxides except for Cl, Na, K, Ni and Co. The latter two were electroplated on copper holders. Chemical analyses were made for Ni, Co, Mn, Cr and Ti to obtain or correct their chemical yields, using an aliquot of the original solution taken before the addition of carriers. In all other cases except K the content in the meteorite and laboratory contamination were assumed negligible. After the first count was taken nearly all samples were recycled to constant specific activity.

Equilibration of the activity with carrier and bulk element in the meteorite should not be a problem for most elements. For Ti and V prolonged heating in strong acid (HCl, H_2SO_4) and an oxidation–reduction cycle help to unify the chemical species (TiO^{2+} and VO^{2+}). For Si, polymer and colloid formation in acid media is the problem. The carrier, a solution (1 mg/ml Si) of the crystalline salt $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$, appears to be stable as the monomer. The activity is presumed also to be monomeric. This is true even of bulk silicon in steel on solution (colorimetry of Si by a silicomolybdate method). The equilibration should be complete before heating and evaporation of strong acid solution causes colloid formation or precipitation (Appendix, step (f)). In the case of Cr, the bulk metallic Cr and the Cr^{51} should pass into solution in the same form. The carrier added as chromate would be soon reduced to Cr^{III} by reducing substances in the meteorite solution. Various complexes are formed on heating, and found in step (f) (Appendix). The stability to exchange and reaction of Cr^{III} complexes may have interfered with carrier equilibration. All species are eventually oxidized to chromate and then perchromate in step (j). From the point of view of carrier equilibration, the oxidation process should be performed in an earlier step. Failure to equilibrate causes errors in the chemical yield. However, because of meteoritic Cr, there is little danger of extensive loss of activity.

B. *Counting*

Besides the β- and γ-counters used in previous studies, a proportional counter was constructed to measure the X-ray activities of isotopes of Ni, Co, Mn, Cr and V. A large thin-walled cylindrical counter is operated in the proportional region using P–10 gas (90 per cent argon + 10 per cent methane), at about 2200 V. Pulses are amplified and sorted by a single-channel analyser, whose output is in anticoincidence with the usual Geiger counter ring. About 75 per cent of the Fe^{55} K X-ray peak is included in a 10-V window with a base setting of 35 V. The background in this

arrangement is approximately 0·3 counts/min. The various activities were identified by pulse height as well as radiochemical purity and decay curves.

Decay or growth measurements were made for the cobalt isotopes, Sc^{46}, $Ti^{44}(Sc^{44})$, $Si^{32}(P^{32})$ and Ca^{45}. Absorption measurements were performed for Ca^{45}, Sc^{46} and Cl^{36}. For the Co isotopes all three counting methods were used. Decay curves and absorption measurements were used to help separate Co^{60}, Co^{57} and the pair $Co^{56} + Co^{58}$.

Results and Discussion

The results are given in Table 1. The error quoted is the standard deviation of counting or 10 per cent, whichever is greater. The latter figure was adopted as a

Table 1. Content of radioactivities in Aroos

Nuclide	$t_{1/2}$	Dis/min per kg at time of fall
Be^{10}	$2{\cdot}5 \times 10^6$ years	$4{\cdot}1 \pm 0{\cdot}4$
Na^{22}	2·58 years	$2{\cdot}1 \pm 0{\cdot}3$
Al^{26}	$7{\cdot}4 \times 10^5$ years	$3{\cdot}6 \pm 0{\cdot}4$
Si^{32}	~700 years	$0{\cdot}8 \pm 0{\cdot}3$
Cl^{36}	$3{\cdot}1 \times 10^5$ years	$14 \pm 1{\cdot}4$
K^{40}	$1{\cdot}25 \times 10^9$ years	$2{\cdot}3 \pm 0{\cdot}4$
Ca^{45}	164 days	5 ± 1
Sc^{46}	84 days	30 ± 3
Ti^{44}	~200 years*	$4{\cdot}4 \pm 0{\cdot}4$
V^{48}	16·0 days	90 ± 45
V^{49}	330 days	164 ± 16
Cr^{51}	27·8 days	260 ± 120
Mn^{53}	$\geqslant 2 \times 10^6$ years	515 ± 52
Mn^{54}	208 days	470 ± 47
$Co^{56} + Co^{58}$	~74 days	120 ± 34
Co^{57}	270 days	89 ± 9
Co^{60}	5·24 years	17 ± 2
Ni^{59}	8×10^4 years	60 ± 15

* This estimate is based on cross-section measurements for production from Fe^{56}.

measure of the accumulated error of other factors. It is possible that errors in the absorption corrections for soft β- or X-ray emitters, and systematic errors in the assumed fluorescence yields and decay schemes, may exceed this value. The poor results obtained with V^{48} and Cr^{51} are a result of the short half-life of these species; the activity of Si^{32} is quite low, as is the specific activity of Ni^{59}.

The γ-ray spectrum of the original sample showed a prominent peak at 0·8 MeV and indications of Co^{60} peaks at 1·1 and 1·3 MeV (Anderson and van Dilla 1960). A positron peak was not observed. The value obtained for the 0·8 MeV peak was 480 ± 35 dis/min per kg, corrected to the time of fall assuming the Mn^{54} half-life. This was corrected for the contribution of Co^{56} and Co^{58} according to our data, and a final figure of 425 ± 40 dis/min per kg Mn^{54} obtained, in good agreement with the observation after chemistry. The result for Co^{60} is also in qualitative agreement.

The results for the long-lived isotopes Be^{10}, Al^{26} and Mn^{53} are very nearly the same as those obtained for the meteorites Grant and Williamstown. The relative

content of Cl^{36} is also similar to other meteorites. In the case of Mn^{53} the values we now adopt for the fluorescence yield and for counter efficiencies result in an increase for all former data of a factor of 1·2 (Shedlovsky, 1960). The Mn^{53} activity in Aroos is slightly but significantly higher than in the other two meteorites. The activity of K^{40} is much lower in Aroos; this presumably indicates a shorter cosmic-ray age.

Pairs or groups of similar nuclides, such as Mn^{54}–Mn^{53}, Ti^{44}–Sc^{46}–Ca^{45} and Al^{26}–Na^{22} are useful in studying the constancy of cosmic-ray bombardment.* Because of the small difference in mass number the excitation functions for all members of each group are similar. Also (except for nuclides close to the target nucleus, such as Mn^{54}–Mn^{53}), the cross-sections for neutron and proton bombardment should be similar. We may then use the ratios of cross-sections for production at one energy to derive steady-steady decay rates. For Ti^{44}–Sc^{46}–Ca^{45} at 730 MeV these are 2:6:1, while for Al^{26}:Na^{22} the ratio is 1·2:1 (Honda and Lal, 1960). According to Schaeffer and Zähringer (1958), at 430 MeV Ar^{39}:Ar^{37}:Cl^{36} are as 1:8.8:1, assuming direct production of Ar^{36} is 25 per cent of Cl^{36}. These results are in good agreement with experiment. For Mn^{54}:Mn^{53} we may estimate 4:3, assuming production mainly by low energy neutrons; the observed value is 1:1.

We conclude that the variations in cosmic-ray intensity averaged over the half-lives of these species are not very great. It is difficult to estimate the errors appropriate to these estimates, but a factor of 2 or 3 appears reasonable.

The data for species of half-life less than 1 year are consistent with the others indicating also no large change of bombardment intensity with distance from the sun.

The effect of the energy distribution of bombarding particles within the meteorite can be studied by comparing groups with similar half-lives and widely differing mass number. Examples are Mn^{53}–Be^{10}, Cl^{36}–Al^{26}, Ti^{44}–Si^{32} and Mn^{54}–V^{49}–Na^{22}. The activities decrease much more rapidly with decreasing mass number than do the cross-sections at high energies (Barr, 1957; Friedlander *et al.*, 1954). This indicates the great importance of low-energy secondaries in the production of species near the target nucleus. Since the production ratio Mn^{54}:Na^{22} or V^{49}:Na^{22} at BeV energies is of the order of 10, and the observed activity ratios are around 100, the flux effective in producing Mn^{54} or V^{49} is of the order of ten times the BeV flux. We may think of this flux as representing particles above 100 MeV, where the cross-sections are already quite significant. In some cases, such as Co^{58} produced by $Ni^{58}(n, p)Co^{58}$ the flux in the 10 MeV region is important (Arnold *et al.*, 1961). The very high production rate of the cobalt isotopes, relative to the content of nickel and cobalt in the meteorite, should be noted in this connection as well as their higher cross-sections.† Besides, Co^{60} and Ni^{59} may be attributed thermal neutrons to some extent (Van Dilla *et al.*, 1960).

The nuclides Ti^{44} and Si^{32} may be useful in measuring the terrestrial age of meteorites, once their half-lives are well established. Conversely it may be possible to establish their half-lives relative to that of Ar^{39}.

* Fireman and de Felice (1960) report 16 dis/min per kg Ar^{39} in Aroos, and $Ar^{37}/Ar^{39} = 1{\cdot}4 \pm 0{\cdot}3$. The group Ar^{39}–Ar^{37}–Cl^{36} is another example.

† Turkevich (1960) suggested that π^- absorption in the Fe and Ni isotopes may also contribute Mn, Cr and Co nuclides in meteorites.

Acknowledgements—The authors are grateful to E. L. Krinov, whose generous gift of the sample made this research possible. D. Lal was in part responsible for the X-ray counter, and helped us in many other ways. M. C. Anderson and D. Settle assisted with the chemical separations. We are also indebted to A. Turkevich, S. Umemoto and other colleagues for helpful discussions.

This research was supported by the Office of Ordnance Research, U.S. Army.

Appendix

Experimental Details

Chemical separation

Step (a): *solution.* The sample, a slice including an individual part of the skin, was broken into five pieces. Four of them (254 g) were washed with acetone, 0·1 M HNO_3 and water. They were placed in a 5-l. three-necked flask, through which a stream of He was passed. The acid was introduced through one neck. Evolving gas, mainly NO, was expelled with He through a reflux condenser connected to a vacuum line to recover volatile components. The addition of the acid was started with 3 M HNO_3, followed by 3 M HNO_3 + 4 M H_2SO_4 mixture,* and finally 9 M HNO_3. The solution step was completed in ~3 hr. A total of 12 moles HNO_3 and 4 moles H_2SO_4 were added. The solution was filtered through a glass filter. The final volume of the solution was 2·43 l. and the residue was 3 g. Before the addition of the carriers 100 ml of the sample solution was saved for the chemical analysis.

Step (b): *carriers.* Carrier was added (5–40 mg) for each element to be isolated except Co and Ni. The carriers were made from reagent-grade chemicals. Their radioactivities were checked beforehand. A striking activity (α and β) of the order of 10 counts/min per mg was found in Sc_2O_3 reagent (>99·9 per cent) presumably due to Th contamination. Chemical purification was performed by ether extraction of the SCN salt. Some contamination was also found in vanadium and beryllium carriers. They were purified by the same methods described below for sample purification. These carriers were transformed to nitrate solutions before addition. Silicon and sodium were added in the form of dilute Na_2SiO_3 solution (1 mg Si/ml), diluted five times with water and added gradually to the cold solution with stirring. Chromium was in the form of $(NH_4)_2CrO_4$ while Ti, Sc and V were the fresh HNO_3 solutions of $Ti(OH)_4$, Sc_2O_3 and V_2O_5. Chloride and caesium (3·4 mg Cs) (for potassium) carriers were added after adding $AgNO_3$ (below).

Step (c): *separation of* Cl. Five millimoles of $AgNO_3$ were added to the sample solution, but no appreciable precipitate was recovered by filtration after heating. Cl carrier (14·6 mg) was added and the resulting AgCl precipitate was separated on the same filter. Crude chloride was purified by reprecipitation, cation exchange, and finally sublimation of NH_4Cl as described previously (Honda *et al.*, 1961; Honda and Lal, 1960). The recovery was 91 per cent. The absence of Cl has also been observed in other iron meteorites, for example Sikhote-Alin by Gfeller *et al.* (1959) and by us.

* The addition of H_2SO_4 was by mistake. The presence of above amount of H_2SO_4 was favourable for the elimination of HNO_3 in step (d) and for keeping Ti in solution, but obviously unfavourable to keep Si in solution, and inconvenient for steps (m) and (d). It also added to the variety of Cr^{III} complexes.

Step (d): *ether extraction of iron and anion exchange.* The excess of Ag^+ was eliminated by the addition of HCl and filtration. Evaporation of nitric acid was performed in a Vycor dish, reducing the volume to about 1 l. Gaseous HCl was bubbled through the cold solution to saturation and evaporation was repeated. Finally the HCl concentration was raised again by the addition of 800 ml concentrated HCl to 700 ml solution. A total of 1·8 l. of isopropyl ether was used for Fe^{III} extraction in four steps. Each ether layer was washed with 200 ml of 8 M HCl to minimize loss of vanadium (Hillebrand *et al.*, 1953, p. 134). Ether was eliminated from the solution by heating and gaseous HCl bubbled through to reach 10 M acidity in the 1 l. solution. To keep some elements in their lower valence states (V^{IV} and Cr^{III}), 100 mg of iron foil was dissolved in the cold solution.

An anion exchange resin column (Dowex 1, 700 ml) was prepared and washed with 9 M HCl. The sample was passed through the column and washed with 550 ml of 9 M HCl. The Co band was eluted with 4 M HCl. The sample filtrate and the washing solution before the breakthrough of the blue Co band were combined.

Step (e). *separation of* Co. The Co fraction was collected in 1 l. of 4 M HCl effluent. The solution was evaporated to 25 ml to expel excess HCl. An anion-exchange column (50 ml) was used to repurify Co in HCl solution. CuS and $Fe(OH)_3$ were precipitated successively after the addition of their carriers, 20 mg each, with H_2S and excess $NH_4OH + H_2O_2$, respectively. $Fe(OH)_3$ was reprecipitated to recover the coprecipitated Co. The wine-red ammoniacal cobalti-ammine complex solution was treated with $(NH_4)_2S$, and CoS was separated. Black Co_3O_4 was recovered for γ-counting by heating the sulfide at 800°C. The oxide was dissolved in HCl and H_2SO_4 and converted to sulphate by evaporation. One hundred milliliters of NH_4OH (1:1) and 8 g Na_2SO_3 were added and diluted to 200 ml. A uniform grey-black metal deposit was obtained on a copper holder using 3–4 A $\frac{1}{2}$ hr at ~40°C with a platinum wire anode.

For recycling Co metal was dissolved from the cylinder with HCl, separated by anion exchange, and CuS and $Fe(OH)_3 + Mn(OH)_4$ scavengings were performed using 10-mg carriers. CoS was recovered with $(NH_4)_2S$ and dissolved in aqua regia. Cobalt was extracted into isoamyl alcohol + ether with NH_4SCN and back extracted into dilute NH_4OH. Finally Co_3O_4 was recovered via CoS precipitation and ignition. Cobalt plating was carried out as before.

Step (f): *hydroxide group and cation exchange.* After anion exchange we found a colourless gelatinous precipitate on the bottom of the beaker containing the sample solution. This was added to the silicate fraction from the cation-exchange step described below. The filtrate and washings from anion exchange were evaporated to expel excess HCl and the volume was reduced to 300 ml. The solution was neutralized with excess NH_4OH after dilution to 800 ml. A grey hydroxide precipitate (hydroxide-1) was recovered after digestion. To the sample filtrate 100 mg of Fe^{III} was added and the hydroxide formed was separated (hydroxide-2). Each precipitate was dissolved in HCl and reprecipitated to remove Ni. They were then combined. The solutions were also combined. (Further recovery of the hydroxide was performed as described in (i)).

The combined hydroxides were supposed to contain not only the usual hydroxide group of elements, but also phosphate, silicate, Ni, Mn, V and other

species. The precipitates were treated with 1 M HCl containing 0·2 per cent H_2O_2. A major part of them was dissolved in a reddish-brown solution in 100 ml of the acid. The residue was also brought into solution by further treatment with $HCl + H_2O_2$. The second solution was yellow (Ti). The yellow solution was treated with ammonia and the white precipitate was dissolved again in acid. The titanium fraction was recovered by cation exchange, using a 10-ml column, as described below, and this was combined with the one from the main part.

The reddish-brown solution was passed through a 50-ml column cation-exchange resin column (Dowex 50) in the HR form. Elution was begun using 1 M HCl containing H_2O_2. The detection of each species was made by observation of the colour and by addition of NH_4OH and H_2O_2 to the effluents. Si and red V fractions were recovered in the filtrate of the sample and in 0–75 ml of 1 M HCl effluent. Yellow Ti and Be fractions were recovered from 75–200 ml, and Mn from 200–300 ml along with Ni and Fe. The eluent was changed to 2 M HCl and the main Cr (green and violet) and Al fraction was eluted in 200 ml. Finally Sc was eluted with 100 ml of 6 M HCl. Small coloured bands, presumably stable cationic complexes of Cr, were found between the main bands.

Step (g): Si *and* V. Four milligrams of Fe^{III} were added to the first fraction and the solution was heated with excess Na_2O_2 and filtered. The yellow (Cr) filtrate was acidified and reduced with Na_2SO_3. Vanadium cupferrate was extracted into $CHCl_3$ (Hillebrand *et al.*, 1953). The brown V_2O_5 was recovered from the cupferrate by evaporation and gentle heating in a crucible. For recycling, the oxide was dissolved in HCl and H_2O_2. $Fe(OH)_3$ scavenging in the presence of Na_2O_2 and cupferron extraction were repeated.

The aqueous layer of the cupferron extraction was used for the recovery of Cr and Si. Perchromate was extracted from the oxidized solution and combined with the main Cr fraction (j). After Cr was removed the solution was evaporated and treated with concentrated HCl. Crude SiO_2 was filtered off. This was combined with the other silicate precipitates recovered at step (f). SiO_2 was reprecipitated after fusion with Na_2CO_3. Na_2CO_3 fusion was repeated and the extract in acetic acid (after complete CO_2 evolution) was passed through a 10-ml cation exchange column in the HR form. A few millilitres of H_2SO_4 and 5 mg of H_3PO_4 holdback carrier were added to the filtrate and it was evaporated. Insoluble silicic acid was filtered and ignited to SiO_2.

Step (h): Be *and* Ti. This fraction was treated with 2 M NaOH and filtered to separate Be from Ti. After combining a small amount of Be from the Mn fraction (i), Be-acetylacetone extraction was performed and BeO was recovered. The oxide was recycled by fusing it in pyrosulfate and scavengings with CuS and $Fe(OH)_3$, followed by the extraction method.

The white precipitate, $Ti(OH)_4$ was dissolved in HCl. This solution was combined with the other Ti fraction from step (f). It was purified by cupferron–$CHCl_3$ extraction followed by ignition to the white oxides TiO_2 (Hillebrand *et al.*, 1953). To recycle the oxide was fused in sodium pyrosulphate, dissolved in water and again extracted. From the aqueous layer Sc^{44} was coprecipitated with ~5 mg $Fe(OH)_3$ and the decay curve of the activity was measured immediately after the separation.

Step (i): Mn. The Mn fraction was eluted with the tail of the Be and the head of the iron. It was evaporated to a small volume and made up to 8 M HCl. A 30 ml anion exchange column was used for the adsorption of Mn. When the column was eluted with 8 M HCl, Be was recovered in the 0–30 ml fraction and Mn in the 30–65 ml fraction. Excess HCl was evaporated and MnS was recovered with $(NH_4)_2S$. After ignition brown Mn_3O_4 was weighed.

Because recovery was not high (8·5 mg Mn_3O_4) further recovery was attempted from the combined Ni-containing filtrate of step (f). The solution was treated with H_2O_2 and 100 mg Fe^{III} carrier to produce a $Fe(OH)_3$ precipitate (hydroxide-3). The iron was removed from HCl solution by ether extraction. After removal of excess HCl, Mn was precipitated with NH_4OH and H_2O_2. The precipitate was dissolved in dilute sulphuric acid and H_2O_2, and again precipitated with $NaBrO_3$ from acid solution. Anion exchange in 8 M HCl solution and sulphide precipitation were repeated. The recovery was 2·8 mg Mn_3O_4. These Mn fractions were combined.

Step (j): Cr *and* Al. This fraction contained Fe, Cr and Al. Iron was removed from 6 M HCl solution by anion exchange. NH_4OH and H_2O_2 were added to the filtrate. After heating Al was separated as a white precipitate and Cr was extracted from the yellow solution into ethyl acetate by the perchromate method (Morrison and Freiser, 1957). Oxidation and extraction were repeated and finally Cr was back extracted with NH_4OH. The solution was combined with those obtained by a similar procedure from the Si–V and Sc fractions. The chromate solution was evaporated, and ignited to green oxide, Cr_2O_3.

Aluminium hydroxide was dissolved in HCl and the hydroxide was recovered by reprecipitation with NH_4OH. The precipitate was dissolved in NaOH and the solution filtered. The hydrated chloride was precipitated by Gooch's method. Finally the white oxide was recovered. To recycle, the oxide was fused in sodium pyrosulphate, CuS and $Fe(OH)_3$ scavengings were performed with H_2S and NaOH, respectively. The chloride precipitation followed.

Step (k): Sc. The last fraction was evaporated. The $Sc(OH)_3$ was precipitated with NH_4OH and H_2O_2 (Cr was recovered from the yellow filtrate). The precipitate was dissolved in HCl and reprecipitated with NaOH + H_2O_2. The residue was again brought into solution in HCl and evaporated to near dryness. Sc was extracted by the SCN–ether method (Morrison and Freiser (1957)). The ether layer was evaporated in the presence of HNO_3. The hydroxide was recovered with NH_4OH and was ignited to white oxide, Sc_2O_3.

Step (l): *separation of* Ni. After the three hydroxide precipitations described above, the main filtrate contained Ni, Ca, Na and K Cs. Excess NH_3 was eliminated by heating and a small excess of H_2SO_4 was added. The volume of the solution was reduced by evaporation to about 600 ml. Greenish-blue $Ni(NH_4)_2(SO_4)_2{\cdot}6H_2O$ crystals were deposited from the solution along with $(NH_4)_2SO_4$. The supernatant was almost colourless. The nickel salt was dissolved in H_2O. Metallic nickel was plated on a copper holder from this solution after addition of excess NH_4OH. The plating was completed using 3–4 A at about 50°C for 2 hr. The surface had a smooth silver lustre. To recycle, the nickel was stripped with HCl and copper was removed in the form of CuS from the acidic solution. Anion exchange was performed in 8 M HCl solution using a 200 ml column. The solution was scavenged with

$Fe(OH)_3$ and $Mn(OH)_4$ in $NH_4OH + H_2O_2$. The recycled sample was also prepared by plating using 8 g of Na_2SO_3.

Step (m): *separation of* Ca. The filtrate of the Ni salt and the almost colourless solution after Ni-plating were combined. The solution (containing mainly $(NH_4)_2SO_4$) was evaporated to dryness. Ammonium salts were decomposed by heating in a platinum dish. The small amount of residue was leached with dilute HCl, and the Ca fraction was precipitated with NH_4OH and $(NH_4)_2CO_3$. The precipitates were filtered and dissolved in HCl. Iron hydroxide and others (Mn) were removed by precipitation with NH_4OH. The filtrate was treated with $(NH_4)_2C_2O_4$ and the white precipitate was collected and ignited to CaO. The chemical formula was actually $Ca(OH)_2$ after mounting.

For recycling, the oxide was dissolved in dilute HCl, 3 mg of Fe^{III} were added, and the solution neutralized with NH_4Ac and NH_4OH. $Fe(OH)_3$ was filtered off and the filtrate was passed through a 20 ml cation exchange column in the NH_4R form. On elution with 2 M NH_4Ac + HAc, Ca was collected in the 30–50 ml fraction (Honda, 1954). The solution was evaporated to dryness. Evaporation was repeated after adding HNO_3 and $HClO_4$. Ca was extracted in HCl solution, precipitated with oxalate, and ignited to CaO.

Step (n): *alkali metals.* The filtrate from the $(NH_4)_2CO_3$ precipitation was evaporated and ammonium salts were decomposed by heating. A water extract of the residue was saturated with gaseous HCl. An equal volume of acetone was added and the ice-cooled solution again saturated. Yellow Ni and Na chlorides were filtered. The aqueous solution of these salts was passed through a 10-ml cation exchange column in the HR form. HCl (0·5 M) was used to elute Na. Purification was continued through another cycle of cation exchange. Sodium was eluted in the 40–70 ml fraction of the effluent. Finally NaCl was recovered by evaporation. For recycling, CuS and $Fe(OH)_3$ scavengings were performed with H_2S and milk lime, and the cation exchange step was repeated.

The filtrate of the acetone–HCl solution was evaporated and dissolved in a buffer solution prepared from HAc – Na_2CO_3 (reagent NaAc has a high K content). K and Cs (along with contaminating NH_4) were precipitated from a 40-ml solution with tetraphenylboron reagent. The recovered salts (11 mg) were decomposed with HNO_3 and $HClO_4$. About 5 ml of the solution of mixed K and Cs perchlorate was passed through a 10-ml cation exchange column in the HR form. 1 M HCl was the eluent; K was recovered in the 50–70 ml fraction and Cs in the 70–125 ml fraction. Each was precipitated as the tetraphenylborate and recrystallized from acetone. The amount of K recovered was found to be 95 ± 10 μg and the chemical yield was taken as 56 per cent, the yield of the Cs salt. Because the K sample was too small to handle, 3·0 mg of CsB_4 was mixed with K-salt before mounting. The CsB_4 used had been checked for freedom from activity. Further recovery (20 per cent) of Cs and K was possible from the effluent of the first cation exchange step for Na–Ni separation. The specific activity of this K was the same as that of the main sample within experimental error.

The counting sample was recycled by dissolving in acetone $-H_2O$. Small amounts of Na_2CO_3, tetraphenylboron, HCHO and $MgCl_2$ were added and acetone was evaporated. The precipitate from aqueous solution was collected on a small glass

filter. It was dissolved in acetone. After filtration, the white salt was recovered by evaporation.

Step (o): *chemical analysis and chemical yield.* The concentrations of Ni, Co, Mn, Cr and Ti were measured in the sample solution taken before the carriers were added. Fe was removed first by ether extraction. Co was separated by adsorption on an anion exchange column from 9 M HCl solution and by elution with 4 M HCl. Ni was recovered from the effluent of 9 M HCl solution. Ni and Co were determined by EDTA titration using Murexide (Schwarzenbach, 1956). Taking an aliquot of the Ni fraction, Mn was oxidized to MnO_4^- with $NaIO_4$ and determined colorimetrically. Taking another sample, after removal of iron Cr was also oxidized to CrO_4^{2-} with Na_2O_2 and filtered. Diphenylcarbazide was used for the colorimetry of Cr. Based on our solution which contained 0·103 g meteorite in 1 ml, the results were 6·5 per cent Ni, 0·43 per cent Co, 18 p.p.m. Mn, 19 p.p.m. Cr. Roughly 10 p.p.m. of Ti was detected colorimetrically using peroxide. This correction corresponds to about 10 per cent of the carrier added. The content of Ti in iron meteorites has been reported in the range of 10–30 p.p.m. (Arrhenius and Korkisch, 1960) or less (Wänke, 1960) in most samples.

About 1 per cent of the meteorite remained undissolved after our treatment. This is presumably a Ni-rich fraction. For this reason the values reported above should not be used for other purposes than our chemical yield determinations.

For other elements, except K, the content in the meteorite and laboratory contamination were assumed negligibly small compared to the amount of carriers added. For example Be, Sc (Wänke, 1958), and V seem to be quite low in meteorites; they also have the smallest chance of contamination. In our present procedure the Al contamination in chemical processing seems to be small. Platinum or Vycor ware was used for any long or high-temperature processes. The yield is reasonable. Terrestrial and laboratory contamination of K and Cl were obviously small, and we assume that Na and Ca (Wänke, 1958) behave similarly. In the case of SiO_2 the contamination to be expected was checked by prolonged heating of 6 M HCl in a Vycor beaker. The results indicate an expected contamination of the order of 10 per cent or less (Hillebrand *et al.*, 1953, p. 17).

Counting

X-ray counting. The counting rates of several soft X-ray emitters were measured by a simplified X-ray counter (Turkevich and Reed, 1960). The counter design is the same as that of Sugihara *et al.* (1953), the diameter being 5·5 cm and length 20 cm. The wall is a gold plated mylar film (0·26 mg/cm² Au + 0·65 mg/cm² Mylar). The samples are mounted on copper cylinders 5·8 cm in diameter. The β-ray counting efficiency of this counter for small, centred samples is 57 per cent for K^{40} and 25 per cent for Co^{60} standard samples (1·5 mg/cm² thickness), respectively. The geometry factor is estimated as 40 per cent. For X-ray counting P–10 gas (90 per cent Ar, 10 per cent CH_4) is used and the counter is operated in the proportional region, ~2200 V. The pulses are amplified by a preamplifier connected to the counter and after further amplification passed through a single-channel analyser. The output is placed in anticoincidence with the guard ring. The full width of the Fe^{55} peak at half maximum is 20 per cent of the peak pulse height.

About 75 per cent of the total area of the peak is selected with a 10-V window at base settings ranging from 26 to 41 V for X-rays from V to Ni. The background is ca. 0·3 counts/min in the window and 3 counts/min without pulse height selection (or in the Geiger region). The stability and the working conditions were checked and adjusted occasionally using an Fe^{55} sample. Usually the drift in gain is less than 10 per cent over a counting period. It has been suggested (Turkevich and Reed, 1960) that drift is due to barometric fluctuations. Standardization was performed with the previously used Fe^{55} standard, and with Co^{57}, Mn^{54} and Cr^{51} reference samples which were calibrated using their γ-ray counting rates. These standards, and an artificial V^{49} source, were useful for measurements of external absorption, self absorption, width and position of the peak, and geometry factor as the function of the length of sample. The measured values were compared with calculated counting efficiencies obtained using published data. The K X-ray fluorescence yield data obtained from the recent work by Hagedoorn and Wapstra (1960) corrected for L-capture, are 29·4, 26·3, 23·6, 20·6, 17·9 and 15·3% for Ni, Co, Fe, Mn, Cr and V activities respectively. In our previous paper we used a slightly higher number: 27 per cent for Fe^{55}. (The earlier data should be increased because of this and other small corrections, by a factor of 1·2.) The corrections due to absorption were estimated using published mass absorption coefficients and the appropriate variants of the Gold integral (Campion, 1957). Except for appreciable mounting errors due to inhomogeneity in thin powdered samples, calculated correction factors agreed well with experimental data. Overall agreement between calculation and experiment was within $\pm$5–15 per cent.

The contribution of β-ray activity to the X-ray counting rate was 4 per cent of the counting rate in the Geiger region (Q-gas) in the case of Co^{60}. Similarly the contribution of K X-rays to the Q-gas counting rate was 6 per cent of the X-ray rate in the channel. The effect of γ-rays was negligible for X-ray counting; 0·03 per cent of the decay rate of the 480 keV γ-ray (Be^7). On the whole, although this technique requires the use of numerous correction factors, experimental comparison using artificial samples of similar or identical type gives good results. The data obtained, however, seem to have a somewhat larger error than those found in β- or γ-counting, for high counting rates.

β-Ray counting. Samples were measured as previously described, mounted on copper cylinders except for K. Only Co activities were determined with the large counter using Q-gas.

γ-Ray counting. A well-type NaI crystal (1·75 in. $\times$ 2 in.) was used with a 100-channel analyser. Standardization was made with a calibrated Be^7 standard (Honda and Lal, 1960), a Cs^{137} standard from NBS, and Co^{57} and Mn^{54} sources of Baird Atomic Co., Cambridge, Mass. These data except Co^{57} were finally interpolated in a linear relationship between the logarithms of intrinsic peak efficiency and of energy (Francis *et al.*, 1956).

Counting data and calculations

The counting data are given in Table 2.

Be, Na, Al. Be^{10}, Na^{22} and Al^{26} were measured by β-counting; data on recycled samples were consistent with the first samples.

Si. The growth due to $Si^{32} \rightarrow P^{32}$ was followed by β-counter. Without absorber Si^{32} itself contributes about one-quarter of the counting rate of saturated Si^{32}–P^{32} in our counter. The sample count began at $0{\cdot}02 \pm 0{\cdot}01$ counts/min and finally after near saturation (August 1960) reached $0{\cdot}05 \pm 0{\cdot}007$ counts/min. The net $0{\cdot}03 \pm 0{\cdot}012$ counts/min is attributed to P^{32} equilibrated with Si^{32}.

Cl. The absorption curve showed $X_{1/2} = 33$ mg/cm² with plastic absorbers, indicating a 0·7 MeV β.

Table 2

	Counting sample	% Recovery	Net counting rate (counts/min) (Date)	% Counting efficiency	Remarks
Be^{10}	10·1 mg BeO	72	β 0·28 ± 0·016	37	Rec.
Na^{22}	36·1 mg NaCl	44	β 0·07 ± 0·014	32	Rec., 89% β^+
Al^{26}	48·5 mg Al_2O_3	90	β 0·26 ± 0·02	39	Rec., 85% β^+
$Si^{32}(P^{32})$	15·6 mg SiO_2	40	β 0·03 ± 0·012	41	Growth
Cl^{36}	17·9 mg NH_4Cl	83	β 1·06 ± 0·04	38	Absorption, 99% β^-
K^{40}	4·1 mg $Cs(K)B(C_6H_5)_4$	56	β 0·13 ± 0·014	29	Rec., 87% β^-
Ca^{45}	13·2 mg CaO	47	β 0·06 ± 0·015 (4 April)	21	Rec., absorption
Sc^{46}	7·3 mg Sc_2O_3	55	β 0·41 ± 0·02 (24 March)	29	Absorption, decay
$Ti^{44}(Sc^{44})$	25·6 mg TiO_2	69	β 0·28 ± 0·03·	40	Growth, decay (Sc^{44}) 93% β^+ (Sc^{44})
V*	13·8 mg V_2O_5	50	β 0·02 ± 0·01 (9 March)	38	56% β^+ (V^{48})
			× 0·28 ± 0·02	2·3	
Cr^{51}	16·4 mg Cr_2O_3	45	× 0·03 ± 0·014 (11 March)	3·0	
Mn*	11·3 mg Mn_3O_4	33	γ 2·09 ± 0·10	7·3	(γ: 0·84 MeV)
			× 2·64 ± 0·05	4·0	
			β 0·06 ± 0·014		
Co*	820 mg Co	86	γ 7·4 ± 0·3	60	(γ: 0·12 MeV) Rec.
			× 0·72 ± 0·025 (27 March)	3·3	Decay
			β 2·12 ± 0·14		Absorption
Ni^{59}	15 g Ni	96	× 0·12 ± 0·02		Rec.

Counting rate: the first counting data and date. The error indicates the standard deviation of counting. β, γ, X indicate β, γ, K X-ray counting data.
Rec.: recycling was performed; others indicate growth, absorption, or decay measurements.

K. The sum of the original content and laboratory contamination was about 0·7 p.p.m. normal K. The specific activity of potassium recovered was ca. three times higher than that of natural K. This was the only species counted on a plastic cylinder (to be consistent with earlier samples) (HONDA, 1959).

Ca. Although the β-ray counting rate was very low, an absorption experiment with a 20 mg/cm² iron foil showed that the activity was soft radiation due to Ca^{45}.

Sc. The β-ray decay curve has been quite parallel with $t_{1/2} = 85$ days through a period of two half-lives. Absorption measurement also showed $X_{1/2} = 9$ mg/cm² corresponding to a 0·35 MeV β. Less than 10 per cent of the total activity was due to impurities.

Ti. With the first sample the part of the growth curve of the beta ray counting due to Sc^{44} was observed starting 2 hr after separation. On recycling the Sc fraction

showed a half-life in the order of 4 hr. The recycled Ti sample gave consistent data with the first after saturation.

V. Some activity was found in the first sample, but this was lowered on recycling. Using the data on the recycled sample we give a probable figure for V^{48} with a large error. The K X-ray counting rate gave consistent results for V^{49}.

Cr. The K X-ray counting indicated the lowest net counting rate. The situation was similar to V^{48}. The β-ray activity observed was negligible.

Mn. Mn^{54} was determined by 0·84 MeV γ-ray counting. The sum of Mn^{54} and Mn^{53} was obtained by K X-ray counting. β-Ray counting on the small counter showed negligible impurity. The first measurement was performed in March 1960, and the others in August.

Co. Three kinds of counting were repeated for this sample. From γ-ray counting data, Co^{57} (0·12 MeV) was determined and semiquantitative data were also obtained for $Co^{56} + Co^{58}$ (0·8 MeV) and Co^{60} (1·17 + 1·33 MeV). K X-ray data showed the sum of Co^{57} and Co^{56+58}. $Co^{56} + Co^{58}$ was treated as one activity having a 74-day half-life, 83 per cent EC and 17 per cent β^+. β-Ray counting data with and without a 20 mg/cm^2 iron absorber were used for Co^{60} (0·31 MeV) with correction for a small contribution of Co^{58} (0·47 MeV). Counting efficiency for Co^{60} was determined with a standard sample (NBS) of the same area and thickness. The contribution of Co^{58} to the β-counting rate was estimated assuming $Co^{58} = Co^{56}$. β- and K X-ray counting were repeated till September 1960. The decay curves of the recycled sample were compared with the composite curves of the three species of activity. They were consistent within the experimental errors.

Ni. Ni^{59} was measured by K X-ray counting. The thickness of the sample was 60 and 40 mg/cm^2 for the first and recycled samples, respectively. These samples were considered infinitely thick since the mean thickness for a collimated beam is 14 mg/cm^2.

References

Anderson E. C. and Van Dilla M. A. (1960) Private communication.

Arnold J. R. Honda M. and Lal D. (1961) To be published.

Arrhenius G. and Korkisch H. (1960) Private communication.

Barr D. W. (1957) *Nuclear Reactions of Copper Induced by 5·7-Bev Protons.* U.C.R.L.–3793.

Campion P. J. (1957) National Academy of Sciences—National Research Council Publication No. 573, p. 88.

Fireman E. L. and de Felice J. (1960) Argon–37, argon–39 and tritium in meteorites and the spatial constancy of cosmic rays. To be published.

Francis J. E. Harris C. C. and Trombka J. I. (1956). In *Scintillation and Cerenkov Counters* Edited by Mott W. E. and Sutton R. B., *Handbuch der Physik* Vol. 44–45. Julius Springer, Berlin.

Friedlander T., Miller J. M., Wolfgang R., Hudis J. and Baker T. (1954) Nuclear reactions of copper with 2·2–Bev protons. *Phys. Rev.* **94,** 727.

Gfeller von Ch., Herr W., Houtermans F. G. and Oeschger H. (1959) Cl–36 in Meteoriten. *Helv. Phys. Acta.* **32,** 277.

Hagedoorn H. L. and Wapstra A. H. (1960) Measurements of the fluorescent yield of the K-shell with a proportional counter. *Nuclear Phys.* **15,** 146.

Hillebrand W. F., Lundell G. F. F., Bright H. A. and Hoffman J. I. (1953) *Applied Inorganic Analysis* (2nd Ed.) John Wiley, New York.

Honda M. (1954) Separation of alkaline earth cations by ion-exchange resin. *Japan Analyst* **3,** 132.

Honda M. (1959) Cosmogenic potassium-40 in iron meteorites. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **17,** 148.

Honda M. and Lal D. (1960) Some cross sections for the production of radio-nuclides in the bombardment of C, N, O, and Fe. *Phys. Rev.* **118,** 1618; and unpublished data to be published.

Honda M., Shedlovsky J. P. and Arnold J. R. (1961) Radioactive species produced by cosmic rays in iron meteorites. *Geochim. et Cosmochim. Acta.* **22,** 133–154.

Morrison G. H. and Freiser H. (1957) *Solvent Extraction in Analytical Chemistry.* John Wiley, New York.

Schaeffer O. A. and Zähringer J. (1958) Helium-und Argon-Erzeugung in Eisentargets durch energiereich Protonen. *Z. Naturf.* **13a,** 346; (1959) *Phys. Rev.* **11,** 674.

Schwarzenbach G. (1956) *Complexometric Titration* (2nd Ed.). F. Enke, Stuttgart.

Shedlovsky J. P. (1960) Cosmic ray produced Mn–53 in iron meteorites. *Geochim. et Cosmochim. Acta.* **21,** 156–158.

Sugihara T. T., Wolfgang R. L. and Libby W. F. (1953) Large thin-wall geiger counter. *Rev. Sci. Instrum.* **24,** 511.

Turkevich A. and Reed G. W. (1960) Private communication.

van Dilla M. A., Arnold J. R. and Anderson E. C. (1960) Spectrometric measurement of natural and cosmic ray-induced radioactivity in meteorites. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **20,** 115–140.

Wänke H. (1958) Scandium-45 als Reaktionsprodukt der Hohenstrahlung in Eisen Meteoriten I. *Z. Naturf.* **13a,** 645.

Wänke H. (1960) Private communication.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1961, Vol. 23, pp. 233 to 294. Pergamon Press Ltd. Printed in Northern Ireland

Ergebnisse zur Granatsynthese und ihre Beziehungen zur natürlichen Granatbildung innerhalb der Pyralspit-Gruppe

S. Matthes
Mineralogisches Institut der Universität Würzburg

(*Received* 22 *March* 1960)

Abstract —The synthesized garnets at relatively low hydrostatic pressures belong to limited pyralspite compositions (field 1 on Abb. 14). The experiments started at H_2O-pressures (or $p_{H_2O+CO_2}$, p_{Ar}) of between 50 and 1500 atm. and showed that pressures below 200 atm. had an increasingly unfavourable influence on the reaction of these garnets.

For the pure spessartite composition the lower reaction limit at pressures between about 200 and 1500 atm. was at 410°C. For spessartite-almandite mixed crystals the limit rose with increasing almandite content from 410°C ($spess_{90}alm_{10}$) to 500°C ($spess_{50}alm_{50}$). Spessartite with a low content of pyrope already was obtainable from a reaction mixture ($Mn_{90}Mg_{10}$) at temperatures between 390 and 400°C. Some attempts have been made to demonstrate, that these lower reaction limits correspond to the lower stability limits.

At a temperature of $t \sim 800$°C and under the pressures employed, the upper limit of reaction temperature (or breakdown temperature) had not yet been reached for any of the synthesized garnets.

The only pure garnet component in the pyralspite system which could be crystallized was spessartite and neither almandite nor pyrope were obtained. Mixed crystals of spessartite with almandite were obtained up to a maximum almandite content corresponding to $spess_{40-30}alm_{60-70}$. These mixed crystals (as also the pure spessartite component) were able to take up a maximum of about 15 per cent of the pyrope component and of about 20 per cent of the grossularite component. These limits correspond approximately to those found in natural mixed crystals.

Garnets obtained at temperatures below 700°C possess a water content which increases in the lower temperature ranges and is present as the hydro-spessartite component without any clear dependence to the amount of water present.

The interpretation of some natural occurrences of the accentuated spessartite-almandite garnets in relation to the given experimental results is tried. Finally the formation of accentuated almandite garnets as a constituent of hornfelses in a thermal aureole and the relations between spessartite-hydrospessartite are discussed in the light of the given experimental observations.

Inhaltsübersicht

1. Einleitung 234
2. Experimentelle Anordnung 236
3. Syntheseversuche der Endglieder der Pyralspit-Granate 239
   (a) Versuche zur Synthese von Spessartin 239
   (b) Versuche zur Synthese von Almandin und Pyrop 252
4. Syntheseversuche zu den binären Mischreihen Spessartin-Almandin und Spessartin-Pyrop 253
   (a) Versuche zur Synthese von Spessartin-Almandin-Mischkristallen 254
   (b) Versuche zur Synthese von Spessartin-Pyrop-Mischkristallen 266
5. Versuche zu Synthesen ternärer Pyralspitgranate 272
6. Ergebnisse zur Mineralgenese der Pyralspitgranate 276
   (a) Spessartin- und spessartin-almantinbetonter Granat 276
      (1) In Blasenräumen und Lithophysen saurer Vulkanite 276
      (2) Als Gemengteil in sedimentär oder magmatogen angelegten, metamorph überprägten Manganlagerstätten und konkretionären Mangananreicherungen 277
      (3) Als Gemengteil in paragenen Metamorphiten (Phylliten und Quarziten) mit übermässigen Mangangehalten der epizonalen Regionalmetamorphose 279
      (4) Als Gemengteil in ungewöhnlich manganreichen Tonschieferhornfelsen und kontaktmetamorph überprägten pyroklastischen Derivaten 281
      (5) Als gelegentlicher Gemengteil in Pegmatiten, Graniten bzw. Granodioriten, Ortho-oder Mischgneisen 284
   (b) Almandinbetonter Granat: seine Bildung in Hornfelsen 285
7. Die Beziehung Spessartin-Hydrospessartin 289
8. Literatur 291

1. Einleitung

Als im Jahre 1952 die experimentellen Arbeiten zur Granatbildung innerhalb der *Pyralspit*-Gruppe, über die an dieser Stelle berichtet werden soll, anliefen*, waren hier aus dem Schrifttum bislang lediglich Synthesen der reinen Spessartinkomponente ($Mn_3Al_2[SiO_4]_3$) bekannt geworden. Es handelte sich dabei durchwegs um Kristallisationsprodukte aus Schmelzen der ausgehenden Substanzgemische bei entsprechend hohen Temperaturen in offenen Systemen. Über Synthesen dieser Art haben erstmals Gorgeu (1883) und Doelter und Hussak (1884) publiziert. Gorgeu hatte Mangantonerdegranat durch Schmelzen von Ton mit dem fünfzehn- bis zwanzigfachen Gewicht von $MnCl_2$ in einer Wasserdampfatmosphäre bei Rotglut hergestellt, Doelter und Hussak aus der Schmelze eines Gemenges von Al_2O_3 mit $3SiO_2$ in einem Überschuss von $MnCl_2$, wobei eine "feuchte Atmosphäre" sich nicht als unbedingt erforderlich erwiesen hatte.

Erst in jüngerer Zeit ist durch Snow (1943) für den aus Schmelzen gewonnenen Spessartin die Liquidusbeziehung innerhalb des Systems MnO–Al_2O_3–SiO_2 festgelegt worden. Der (wahrscheinlich) kongruente Schmelzpunkt für solche aus der Schmelze kristallisierte Mangantonerdegranate wurde von Snow mit 1200 ± 5°C bestimmt und später durch Yoder und Keith (1951) für die eigenen Syntheseprodukte mit 1195 ± 2°C präzisiert.

Im Unterschied zu diesem Befund kennen wir bislang keine Granatausscheidungen aus Schmelzen der offenen Systeme MgO–Al_2O_3–SiO_2 (Rankin und Merwin, 1918; und anderen) und FeO–Al_2O_3–SiO_2 (Snow und McCaughey, 1942; Schairer und Yagi, 1952; und anderen). Insbesondere führten auch die einschlägigen auf die Almandinsynthese gerichteten Versuche von Schairer und Yagi (1952) –auch unter Beigabe von almandinnahen, natürlichen Impfkriställchen – zu keinem diesbezüglichen positiven Ergebnis.

Im Zuge der nach dem Kriege insbesondere in den U.S.A. in zunehmendem Masse einsetzenden experimentellen Durcharbeitung wasserhaltiger Systeme – zunächst unter Anwendung niedrigerer bis mittlerer H_2O-Drucke—waren die Untersuchung von Yoder (1952) und etwas später diejenige von Roy und Roy (1955) über das System MgO–Al_2O_3–SiO_2–H_2O an hervortretender Stelle auf die Möglichkeiten einer Granatbildung mit Pyropzusammensetzung ($Mg_3Al_2[SiO_4]_3$) gerichtet. Ihre im Bereich von H_2O-Drucken zwischen etwa 500 und 2000 atm bei Temperaturen bis maximal 990°C angesetzten Versuche hatten keine Granatbildung ergeben.

Auch der von Schairer und Yagi (1952) aus den zugehörigen Stoffkomponenten speziell auf die Almandinbildung abgezielte Versuch in der Druckbombe mit einem H_2O-Druck von wenig über 1000 atm und einer Temperatur von 600°C innerhalb des Systems FeO–Al_2O_3–SiO_2–H_2O war erfolglos geblieben.

In diesem Zeitraum konnte M. Christophe–Michel–Lévy (1951, 1953) über erreichte Synthesen von Spessartin und Mischungsgliedern von Spessartin-Almandin unter Ausnützung eines *Mineralisators* (durch Beigaben von Na_2SiF_6)

* Im Hinblick auf die Durchführung der vorliegenden experimentellen Arbeiten hatte sich durch Überführung der Versuchsanlage nach Würzburg eine längere Unterbrechung der Versuchsreihen in den Jahren 1956–1957 ergeben.

berichten. Diese Synthesen wurden bei H_2O-Drucken von 500 und 1000 atm, vereinzelt unter kurzfristiger, wesentlich höherer Druckanwendung,* im Temperaturbereich zwischen 400 und 700°C durchgeführt. Die beiden zitierten Publikationen bringen über diese erfolgreiche Synthese jedoch nicht viel mehr als nur orientierende Angaben, insbesondere auch im Hinblick auf eine ausreichende Identifizierung der synthetisierten Granate.

Mit dem grossen technischen Fortschritt im Bau von Hochdruckapparaturen in den U.S.A. in den letzten Jahren eröffnete sich mit einer viel höheren Druck/Temperaturanwendung, insbesondere in der geradezu gigantischen Steigerung der Druckkomponente im geschlossenen System, ein durchgreifender Erfolg auch in der Synthese der reinen Granatglieder Almandin und Pyrop.

Die durch Yoder (1955a, b) erreichte Almandinsynthese hatte sich unter H_2O-Drucken in Abhängigkeit von Druck und Temperatur zwischen 10 000 bis herab zu 1000 bar im Bereich oberer Grenztemperaturen (mit absinkendem Druck) zwischen 1030°C und 805°C vollzogen. Mit absinkendem Druck unterhalb 7000 bar verlief die Umsetzung zu Granat (bei gleicher Versuchsdauer) immer weniger vollständig, in zunehmendem Masse unter Beimengung von Zerfallsprodukten wie Magnetit + Quarz + Herzynit, Magnetit + Fe-Cordierit + Herzynit oder Magnetit + Quarz + Korund. Nach Durchführung eines grossangelegten Syntheseprojektes über *high-pressure minerals* in den Laboratorien der Norton Company berichtet Coes (1955)† unter anderem auch kurz über die erfolgte Synthese sämtlicher Endglieder der Pyralspitgranate unter sehr hohen Drucken und relativ hohen Temperaturen. Die Pyropsynthese konnte so bei 30 000 atm Druck und 900°C Temperatur aus einer *best reaction mixture* von Kaolin, SiO_2, MgO und $MgCl_2$ erstmalig erreicht werden. Almandin und Spessartin wurden bei 10 000 atm und 900°C aus Mischungen von Kaolin, Fe_2O_3, SiO_2, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ und SiO_2, $Al(OH)_3$, $Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, MnO_2 erhalten. Es werden auch bei diesen von Coes durchgeführten Pyralspitsynthesen ganz offensichtlich spezifische Mineralisatoreigenschaften der *best reaction mixtures* ausgenützt.

Eine Pyropsynthese von Dr. E. C. Robertson bei 950 ± 10°C und 20 000 ± 1000 bar Druck wird weiterhein in der Arbeit von Skinner (1956, S.429) erwähnt.

Von Granatsynthesen aus natürlichen Ausgangsprodukten unter Drucken von 35 000 atm und merklich höheren Temperaturen als in den vorher zitierten Fällen aus den Laboratorien der General Electric Co. berichtet Wentorf (1956).‡ Pulver bzw. Pulvergemische von natürlicher Hornblende, Granat, Granat + Hornblende waren bei 1450°C 6 min lang unter langsamer Abkühlung bis 1150°C gehaltenen Temperaturbedingungen im geschlossenen System obigem Druck ausgesetzt. Schliesslich ist durch die Untersuchungen von Boyd und England (1959) das Stabilitätsfeld der Pyropkomponente innerhalb des Temperaturbereichs von 1000°C und 1750°C bei Drucken zwischen 18 und 40 kilobar festgelegt und ihr Zerfall zwischen 1510°C und 1000°C in die Phasen Al-haltiger Enstatit + Sapphirin (+Sillimanit?) nach niedrigeren Drucken hin sichergestellt worden.

---

* Nach der schon früher von A. Michel-Lévy benutzten Detonationsmethode mit einer Hexogenfüllung der Bombe. Es werden dabei kurzfristig erzielte Drucke von 4000 atm angegeben.

† Vgl. auch Roy und Tuttle (1956) S. 146–147).

‡ Vgl. auch Notiz in *Angew. Chem.* **67**, Nr. 11, (1955) S.111.

2. Experimentelle Anordnung

Für die Versuche, über deren Ergebnisse hier berichtet werden soll, fanden Druckbomben aus korrosionsbeständigem, hochwarmfestem Cr–Ni–Mo–Co–Stahl (Werkstoff ATS 5 der Deutschen Edelstahlwerke, Krefeld) aus der Fertigung der Firma Andreas Hofer, Hochdruck-Apparatebau G.m.b.H., Mülheim (Ruhr), Verwendung. Die Abdichtung des 20–21 cm^3 messenden Rauminhaltes der Bomben erfolgte durch Ineinanderdrücken der verschieden geformten Konen von Gefäss und Verschlussstück mit einer Druckschraube. Die Gefässwandung enthielt wie gewöhnlich eine tiefe Bohrung zur Aufnahme des Thermoelements. Auf dem Verschluss war ein T-Stück mit Ventil für Gasein- und Gasauslass durch eine Reduziermutter aufgeschraubt.

Der Innendruck im Bombenraum wurde als H_2O-(Dampf)druck (p_{H_2O}) oder in mehreren Versuchen als Argon-Gasdruck unmittelbar an einem über Armaturen verbundenen Manometer abgelesen. Die dabei erzielte Messgenauigkeit ist mit höchstens 1–2% Fehler behaftet.

Bei einer anderen Versuchsanordnung war der Bombenraum zur direkten und gesamten Ausnutzung als Versuchsraum durch ein Ventil abgedichtet. Hier musste p_{H_2O} aus dem jeweiligen Füllungsgrad errechnet werden. Die zugehörigen Druck–Volumen-Temperaturbeziehungen wurden der Arbeit von Kennedy (1950) entnommen. Bei Präparaten mit Entbindung von CO_2 beziehungsweise CO im Bereiche der Versuchstemperaturen mussten weitere zusätzliche Gasdrucke (p_{CO_2}, p_{CO}) in Rechnung gesetzt werden, die nach der van der Waals'schen Gleichung ermittelt und aus einer graphischen Darstellung für den Einzelfall jeweils abgelesen werden konnten.

Zur Schaffung eines H_2O-armen bis H_2O-freien Versuchsraumes wurde in mehreren Versuchen mit Argon-Gasdrucken gearbeitet und das Gas mit Hilfe eines "Hofer-Gas-Handkompressors", Modell H4, im Bombenraum komprimiert.

Die Temperatur der elektrischen Beheizung der Bomben wurde mit Hilfe von je einem PtRh-Pt-Thermoelement durch zweistufige Temperaturregelanlagen der Firma Siemens & Halske, Type NZ 2 d, gesteuert. Die Messwerte der Regelanlagen (Thermoelemente und Anzeigegeräte) wurden vor Beginn und im Verlaufe der Versuchsreihen durch Aufnahmen von Schmelzkurven geeigneter Metalle und Salze im interessierenden Bereich einer sorgfältigen Kontrolle unterzogen.

Die *Temperaturverteilung im Bombenraum* wurde nach zwei Methoden ermittelt: durch verschieden tiefes Eintauchen eines Thermoelements und durch Einbringen eines Probenhalters mit sechs über den Bombenraum verteilten Proben. Im *ersteren* Falle wurde die Bombe A im Ofen A mit dem Thermoelement A versehen, Thermoelement B—mit dem Anzeigegerät B über ein Cu-Verlängerungskabel* verbunden –von oben durch die Bohrung der Verschlussmutter in den Bombenraum eingeführt. Eine Schicht Asbestwolle + Asbestpappe schützte das obere Ende des Thermoelements B vor zu rascher Erwärmung. Gemessen wurde bei 400 und 660°C. Dabei ergab sich folgende Temperaturverteilung (in °C):

t, in der Bohrung der Gefässwandung gemessener Durchschnittswert	400°C	660°C
t des oberen Bombenraumes	395°C	650°C
t des mittleren Bombenraumes	400°C	660°C
t des unteren Bombenraumes	397°C	655°C

Es entsprach hiernach die Temperatur im mittleren Teil des Bombenraumes jeweils genau der durch die Apparatur angezeigten Temperatur. Für Einlagen im oberen oder unteren Teil waren entsprechende Korrekturen der angezeigten Werte erforderlich.

Im *zweiten* Falle wurde zur Feststellung der tatsächlichen Verteilung des Temperaturgefälles ein Glasrohr von der Länge des Bombenraumes verwendet, das in gleichmässigen Abständen sechs Vertiefungen trug, die zur Aufnahme von $K_2Cr_2O_7$-Kriställchen dienten. Das Rohr wurde in den Bombenraum gestellt, die Bombe abgedichtet und mit den Armaturteilen versehen. Die Bombe erfuhr dann eine Aufheizung auf 395/400/405°C. Die Ablesegenauigkeit der

* Ein vorangegangener Versuch hatte gezeigt, dass die Verlängerungsschnur ohne registrierbaren Einfluss auf die Temperaturanzeige ist.

Temperaturskala erlaubte keine feinere Abstufung der Temperaturen. Die Aufheizung wurde eine bzw. zwanzig Stunden nach Erreichen dieser Temperaturen abgebrochen. Das gewonnene Ergebnis stimmte mit dem Befund nach der erstgenannten Methode gut überein. Die wärmeableitende Wirkung der Armaturteile ist bei 400°C demnach noch sehr gering.

t, in der Bohrung der Gefässwand gemessen	Versuchsdauer (Stunden)	Befund an den $K_2Cr_2O_7$-Kriställchen
395°C	20	Ohne Schmelzerscheinungen
400	1	Die 3 unteren Proben geschmolzen
400	20	Die 4 unteren Proben geschmolzen
405	1	Sämtliche 6 Proben geschmolzen

Für beschleunigtes Anheizen der Bomben bei Versuchsbeginn und möglichst schneller Abkühlung nach Beendigung wurde gesorgt, wobei auf eine eigentliche Abschreckmethode mit Rücksichtnahme auf das Gefüge des Stahles verzichtet worden war. Der Verzicht auf ein Abschreckverfahren verursachte übrigens keinerlei registrierbare Veränderung an den synthetisierten Granaten, insbesondere auch im Hinblick auf die Höhe des "H_2O"-Einbaues als Hydrogranatkomponente.

Die Versuchssubstanzen und Präparate wurden grösstenteils in beidseitig zugeschmolzenen Feinsilberröhrchen im Bombenraum den gewünschten *pt*-Bedingungen ausgesetzt. Das verwendete Feinsilberrohr von 0,1 mm Wandstärke und 10 mm ø lieferte die Firma W. C. Heraeus, Hanau. Für die Versuche wurde 40–50 mm langes Silberrohr an einer Seite mit einer Flachzange zusammengedrückt und dieses Ende durch kurzes Eintauchen in eine Silberschmelze zugeschmolzen. Nach Abkühlung wurde die Substanz eingebracht, die noch offene Seite des Röhrchens ebenfalls zusammengedrückt, das ganze Röhrchen in einem Kältebad von flüssigem Stickstoff gekühlt und wie oben durch Eintauchen am noch offenen Ende zugeschmolzen. Bei vorsichtigem Manipulieren erwärmte sich der mittlere Teil des Röhrchens auf höchstens 50°C.

Es erfolgte dann jeweils eine genaue Prüfung auf Dichtigkeit des Röhrchens. Hierzu wurde jedes Röhrchen in eine zu 1/3 mit Wasser gefüllte Saugflasche getaucht und mit Hilfe einer gut funktionierenden Wasserstrahlpumpe ein Vakuum angelegt. Undichte Stellen verrieten sich eindeutig durch austretende Gasbläschen. Auch nach jedem Versuch wurden die Röhrchen einer solchen Kontrolle unterzogen.

Bei der oben erwähnten Versuchsanordnung mit abgeschlossenem Bombenraum konnte ein genau eingepasster, abgedeckter Fingertiegel Verwendung finden. Hierbei war es möglich, von grösseren Substanzmengen auszugehen oder für ein begünstigtes Kristallwachstum das existierende Temperaturgefälle auszunützen.

Als Ausgangssubstanzen wurden in vielen Fällen Gemenge aus handelsüblichen Chemikalien "reinst" und "für Analyse" der Firmen E. Merck, Darmstadt und Riedel de Haën A. G., Seelze, weiterhin ein feinstdispergiertes und besonders reaktionsfähiges, allerdings nicht alkalifreies Kieselgel "Aerosil" der Firma Ritter K. G., Frankfurt (M) verwendet. Für mehrere Versuche wurde als völlig alkalifreies Tonerdeoxydhydrat metastabiles γ-$Al(OH)_3$(Bayerit) bevorzugt, das nach einer von Schmäh (1946) angegebenen Methode hergestellt war. Spurenhafte bis sehr geringe Verunreinigungen in den Ausgangssubstanzen brachten im allgemeinen keine registrierbare Beeinflussung des Reaktionsvorganges oder des Wachstums der Syntheseprodukte. In zahlreichen weiteren Fällen wurden Gemenge natürlicher Ausgangsprodukte in Form von Mineralpulvern, auch Mischungen von Mineralpulvern mit Chemikalien oder 30–50 μ dünne Mineralschnitte den Versuchsbedingungen ausgesetzt.

Bei der Herstellung solcher Pulvergemische liess sich für zahlreiche Vorhaben eine befriedigende Homogenisierung erreichen. Nach vorsichtigem Verreiben im Achatmörser, soweit das vertretbar unter Aceton, wurden die Pulvergemenge jeweils ca. 1 Stunde in einer Achatkugelmühle behandelt. Dabei war insbesondere bei Fe^{2+} die Tendenz, in die höhere Oxydationsstufe

überzugehen, nicht völlig auszuschliessen. Durch reduzierende Einlagen im Versuchsraum liess sich dieser Vorgang wieder rückgängig machen.

Für die Synthese von Granat-Mischkristallen machte sich jedoch eine wesentlich bessere Homogenisierung des ausgehenden stofflichen Gemenges erforderlich. Die von Roy (1956) angegebene Methode, die Hydrolyse von Tetraäthylorthosilikat in wässriger Lösung, $Al(NO_3)_3$ und andere Nitrate enthaltend, ist nicht anwendbar, wenn Ionen wie Mn^{2+}, Fe^{2+} oder andere anwesend sind, die leicht oxydiert werden können. Auch ein $Al(OH)_3$-$SiO(OH)_2$-Gemisch nach dieser Methode hergestellt und erst nach der Nitratzersetzung mit Metallsalz zusammengekugelt, erwies sich in solchen Fällen als nicht geeignet. Es wurde deshalb ein Verfahren ausgearbeitet, wobei das Al-Nitrat durch $Al(OH)_3$Gel (trocken, dispergierbar, Merck) ersetzt werden konnte.

Nur gelegentlich fanden hier aus Substanzgemengen erschmolzene Gläser als Ausgangsprodukte Verwendung. Um den Korn-zu-Kornkontakt zu verbessern, wurden teilweise Presslinge aus Pulvergemischen verwendet.

Im Hinblick auf ein möglichst günstiges Redoxpotential zur Vermeidung einer Anwesenheit von Fe^{3+} oder Mn^{3+}, Mn^{4+} erwies sich bei Fe^{2+}-haltigen Proben eine dünne Eisenspirale, bei höheren Temperaturen oder Mn^{2+}-haltigen Ausgangssubstanzen auch Aktivkohle als vorteilhaft oder nötig.

Als jeweilige Versuchsdauer wurden Zeiten zwischen 3 Stunden und 2 Monaten ausgewählt. In den meisten Fällen war die Einstellung des Reaktionsgleichgewichtes im Hinblick auf Zusammensetzung und Ausbildung der Syntheseprodukte angestrebt. Eine solche Gleichgewichtseinstellung schien im wesentlichen—je nach den Temperaturbedingungen, den Ausgangssubstanzen, sowie insbesondere dem H_2O-Gehalt im Reaktionsraum und der Beteiligung mineralisierender Substanzen—bei einer Versuchsdauer von 5–21 Tagen erreicht.

Die Identifizierung der Syntheseprodukte konnte stets röntgenographisch und in fast allen Fällen mit Hilfe optischer Methoden u.d.M. durchgeführt werden.

Für die Röntgenaufnahmen fand eine AEG-Guinier-Doppelkammer nach Jagodzinski Verwendung. Die getrocknete Substanz wurde ohne weitere Zerkleinerung und unter Zugabe von Al-Pulver als Eichsubstanz geröntgt. Bei FeK_α-Strahlung wurde nur der Vorstrahlbereich bis $2\theta = 90°$ aufgenommen. Dieser Bereich genügte für die Bestimmung der Gitterkonstante von Granat. Die Belichtungszeiten waren vergleichsweise zu natürlichen Kristallpulvern verhältnismässig hoch.

Für die Auswertung der Filme wurden alle Linienabstände dreimal vermessen und aus den drei Werten das Mittel genommen. Aus den meistens leicht zu erkennenden Granatlinien wurde die Gitterkonstante des gebildeten Granats berechnet. Die Genauigkeit der bestimmten a_0-Werte ist nicht bei allen Versuchen gleich, da bisweilen kein einheitlicher Granat gebildet worden war (Zonarbau) und die Linien daher verbreitert waren. Ihre Genauigkeit liess sich mit $\pm 0{,}003$–$0{,}005$ Å angeben. Für einige an Granat angereicherte Proben wurden zur Kontrolle Präzisionsgitterkonstantenbestimmungen mit symmetrischer Rückstrahlaufnahme gemacht. In diesem Bereich sind α_1 und α_2 aufgespalten, sodass mit den beiden Wellenlängen gerechnet werden kann. Die Übereinstimmung war gut, und die Differenz betrug in keinem Falle mehr als 0,006 Å, meistens weniger als 0,003 Å, für die beiden Wellenlängen.

Die Identifizierung der gebildeten Phasen wurde im wesentlichen durch direkten Vergleich der Filme unter Benützung einer Kartei vorgenommen. Der Granatanteil wurde abgeschätzt und das Ergebnis stets auch optisch überprüft. Die hier gemachten Angaben dürften in ungünstigen Fällen einer Genauigkeit von nur etwa $\pm 15\%$ entsprechen.

Zur Bestimmung der Brechungsquotienten der synthetisierten Granate nach der Einbettungsmethode stand ein ABBE-Refraktometer von Zeiss mit einem Spezialprisma, Messbereich bis $n \sim 1{,}85$, zur Verfügung. Dabei dienten Lösungen von Schwefel, AsJ_3 und Sb_2S_3 in verschiedenen Verhältnissen in Methylenjodid oder Mischungen von Methylenjodid mit α-Monobromnaphthalin als hochbrechende Immersionsmedia. Je nach Beschaffenheit, Grösse und Höhe der Brechzahl dürften die gemessenen Brechungsquotienten in den Grenzen einer Genauigkeit zwischen $\pm 0{,}003$ und $\pm 0{,}005$ liegen.

Die chemischen Bestimmungen an den Granaten sind durch das Chemische Laboratorium Fresenius, Wiesbaden, ausgeführt worden. Das hierzu nötige Granatpulver von genügender

Reinheit wurde durch mehrfache Fraktionierung in Scheidetrichtern und mit Hilfe einer Zentrifuge unter Verwendung von sehr schwach verdünnten Clerici-Lösungen gewonnen.

3. Syntheseversuche der Endglieder der Pyralspit-Granate

Die reinen Endglieder Pyrop ($Mg_3Al_2[SiO_4]_3$), Almandin ($Fe_3Al_2[SiO_4]_3$) und Spessartin ($Mn_3Al_2[SiO_4]_3$) kommen in der Natur nicht vor. Den höchsten Pyropgehalt mit (nur) 77 Mol. % Pyropkomponente weist bisher ein Granat aus einem Peridotit von Bultfontein aus der Südafrikanischen Union (Williams, 1932, S. 376) auf, den höchsten Almandingehalt mit 91% ein Granat aus einem Glimmerschiefer von der Schneekoppe, Riesengebirge (Müller, 1891, S. 730) und den höchsten Spessartingehalt mit 95% ein solcher aus einem Pegmatit von Tsilaizina, Madagaskar (Menzer, 1929, S. 374). Syntheseversuche der Endglieder besitzen indessen über ihre theoretische Bedeutung hinaus—unter den jeweils gegebenen Bedingungen—einen grossen orientierenden Wert auch im Hinblick auf Bildungsmöglichkeiten der Pyralspit-Mischgranate.

(a) *Versuche zur Synthese von Spessartin*

Bei der Synthese des Mangantonerdegranats sind wir in den meisten Versuchen von einer stöchiometrischen Spessartinzusammensetzung ausgegangen (Tabelle 1).* Ein günstiges Reaktionsvermögen des ausgehenden Gemisches und eine bestmögliche Keimbildung des Spessartins ergab sich durch erfolgreiche Bemühungen um eine möglichst weitgehende Homogenisierung des verwendeten Gemisches und Dispergierung seiner Bestandteile. So beeinflusste das auf S.6 in seiner Zubereitung beschriebene $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$–$3SiO_2 \cdot H_2O$–Gemisch mit Mn^{2+} aus $MnCO_3$ die Granatbildung in allen Fällen günstig und erforderte geringere Reaktionszeiten. Es konnten so aus stöchiometrischem Spessartinchemismus des Gemisches Ausbeuten günstigenfalls bis zu 90 und >95 Vol. % Granat erhalten werden.

Anwesende Verbindungen mit Mn in höheren Wertigkeitsstufen oder eine auch nur teilweise oxydierende Atmosphäre im Reaktionsraum beeinflussten die Spessartinbildung ungünstig. Gemenge mit MnO_2 in Anwesenheit reduzierender Substanz führten jedoch mit >99 Vol. % zu einer hervorragenden Ausbeute an Granat, in diesem Falle allerdings zu einem Mischkristall mit merklichem Anteil an Blythit-Komponente $Mn_3^{2+}\ Mn_2^{3+}\ [SiO_4]_3$ infolge Einbaues von Mn^{3+} für Al^{3+}. Solche Syntheseprodukte wiesen eine etwas grössere Gitterkonstante auf (B 45b).

Der gesamte, in verschiedenem Grade gebundene H_2O-Gehalt der (jeweils vorher bei 60°C bis zur Gewichtskonstanz in einer Stickstoffatmosphäre getrockneten) Versuchssubstanzen und das unter quantitativen Gesichtspunkten ausserdem in der Mehrzahl der Fälle dem Reaktionsraum zugefügte Wasser, sind als "Gewichtsprozente H_2O im Reaktionsraum" in den vorliegenden Tabellen aufgeführt. "Gew.%" bezieht sich auf die im Reaktionsraum befindliche Substanz. Es sind Versuche mit H_2O-Gehalten von 1–5 bis zu 45–50 Gew.% durchgeführt worden. Zunehmende Höhe des Wassergehaltes im Versuchsraum begünstigte Reaktionsgeschwindigkeit und Kristallwachstum des Syntheseproduktes, wenn auch die vorliegenden Resultate keine im einzelnen quantitativ auswertbaren Unterlagen hierfür boten. Versuche mit nur 1–5% H_2O erforderten deshalb stets

* Abweichende Ausgangszusammensetzungen vgl. Tabelle 2.

Tabelle 1. Ergebnisse zur Spessartinsynthese unter verschiedenen Temperatur–Druck–Bedingungen ausgehend vom Spessartinchemismus

Versuch Nr.	Ausgangssubstanz, Gemenge von:	Gew. % H_2O im Reaktionsraum	Temperatur (°C)	Druck (atm)	Versuchsdauer (Stunden)	Ausbeute an Spess. (nach Vol. %) und weitere Produkte	ϕ der Spessartinkriställchen (μ)	Kristalltracht u. Habitus	Gitterkonstante a_0 (Å)	Lichtbrechung (n_D)
B 46 a	$3MnCO_3$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$–$3SiO_2 \cdot H_2O$-Gemisch	15–20	400	300	340	0 +Cord +Rch +Ka +Q				
A 2	$3MnCO_3$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, $3SiO_2 \cdot H_2O$	45–50	400	1000	68	0				
A 67 b	3Mn–Oxalat, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$–$3SiO_2 \cdot H_2O$-Gemisch	20–25	400	350	340	0 +Cord +Rch +Ka				
B 42 a	$3MnCO_3$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$–$3SiO_2 \cdot H_2O$-Gemisch	15–20	420	300	195	50 +Cord	1–3	○ → {110}	11,645	1,75
B 25 a	$3MnCO_3$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$–$3SiO_2 \cdot H_2O$-Gemisch	30–35	480	*100*	350	5	2–3	○		
A 3	$3MnCO_3$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, $3SiO_2 \cdot H_2O$*	30–35	500	1000	163	30 +Cord +Q	(5)10–65	○ → {110}	11,647	1,749–1,763† (1,753)
B 51 a	$3MnCO_3$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, $3SiO_2$ (Quarz)	1–5	550	300	171	30	<1–1	○ → {110}	11,638	
B 22 a	$3MnCO_3$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, $3SiO_2 \cdot H_2O$*	15–20	600	*50*	595	0 +Cord +Teph +A				
A 25	$2MnCO_3$, $1MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, $3SiO_2 \cdot H_2O$*	25–30	600	600	146	70	15–20(40)	○ mit → {110} Zonarbau	11,635	1,745–1,768 (1,755)
A 22	$3MnCO_3$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, $3SiO_2 \cdot H_2O$*	30–35	600	700	148	50 +Cord +Spin +Teph	5–50(70)	{111}, {h11}, {110}, sich durchdringende Verwachsungen, Verzerrungen	11,630	1,772–1,788 (1,780)
A 21 c	$3MnCO_3$, Al_2O_3, $3SiO_2$	10–15	600	800	343	70 +Cord +Rch	(4)8–12(15)	{111}	11,640	1,776
E 14	$3MnCO_3$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$,		600	1100	100	40	30–80(150)	{110}	11,637	1,763–1,765

	$3SiO_2 \cdot H_2O$							Kanten abgestumpft		(1,773)
A 14	$3MnCO_3$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, $3SiO_2 \cdot H_2O$	25–30	600	1000	72	80	4–10	{111}, Kanten abgestumpft	11,635	1,752–1,768
A 13	$3MnCO_3$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, $3SiO_2 \cdot H_2O$	25–30	600	1500	26	80 +Teph+Spin +Cord	6–10(25)	{111}, Kanten abgestumpft	11,640	1,752–1,760 (1,753)
A 16	$3MnCO_3$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, $3SiO_2 \cdot H_2O$	25 30	600	1000	*3*	30 +Cord+Spin +Rch	3–10	{111}, Kanten abgestumpft und kugelförmiger Habitus	11,648	1,720–1,745 (1,735)
A 17	$3MnCO_3$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, $3SiO_2 \cdot H_2O$	45 50	600	1000	50	70	4–8(10)	{111}, Kanten abgestumpft	11,638	1,765–1,779 (1,773)
B 45 b	$3MnO_2$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$–$SiO_2 \cdot H_2O$-Gemisch	15 20	600	400	174	99	5–10	○ → {h11}	11,649	1,799
A 69 a	$3MnO_2$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$–$SiO_2 \cdot H_2O$-Gemisch	15–20	600	800	192	70	8–15	○ → {h11}	11,633	1,790
A 30 a	$3MnCO_3$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, $3SiO_2 \cdot H_2O$	10–15	650	1000	171	60 +Cord+Spin+?	(6)15–40(50)	{h11}	11,636	1,800
A 60 b	$3MnCO_3$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$–$3SiO_2 \cdot H_2O$-Gemisch	10–15	650	1000	144	90	6–10	○ → {110}	11,633	1,767
A 68 b	$3MnCO_3$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$–$3SiO_2 \cdot H_2O$-Gemisch	10–15	650	1100	170	90	10–18	{h11}	11,634	1,796
A 68 c	3Mn-Oxalat, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$–$3SiO_2 \cdot H_2O$-Gemisch	20–25	650	1100	170	95	12–20	{110}	11,634	1,799
B 21 b	$3MnCO_3$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, $3SiO_2 \cdot H_2O$	15–20	700	200	180	60 +Cord+Spin+?	3–10(15)	vorwiegend ○	11,623	1,785–1,804 (1,790)
B 32 c	$3MnCO_3$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, $3SiO_2 \cdot H_2O$	15–20	700	320	150	90	2–6	{111} stark kantengerundet, oft spiessförmig verzerrt	11,626	1,758–1,780 (1,775)

Table 1 (*contd.*)

Versuch Nr.	Ausgangssubstanz, Gemenge von:	Gew. % H_2O im Reaktionsraum	Temperatur (°C)	Druck (atm)	Versuchsdauer (Stunden)	Ausbeute an Spess. (nach Vol. %) und weitere Produkte	ϕ der Spessartinkriställchen (μ)	Kristalltracht u. Habitus	Gitterkonstante a_0 (Å)	Lichtbrechung (n_D)
B 23 a	$3MnCO_3$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, $3SiO_2 \cdot H_2O$	15–20	700	100	180	90	<1–1		11,629	
B 8 a	$3MnCO_3$, Al_2O_3, 3SiO (Quarz)	1–5	700	400	180	40 +Cord+Spin+?	8–20	{111} u. {111} Kanten gerundet	11,635	1,788
B 3 c	$3MnCO_3$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, $3SiO_2 \cdot H_2O$*	20–25	700	500	180	50 +Cord+?	7–40	{110}, {h11} Verzerrungen	11,624	1,793
B 9 a	$3MnCO_3$, Al_2O_3, $3SiO_2$*	15–20	700	730	120	90	6–16(20)	{211}, häufig verzerrtes Wachstum	11,631	1,791
B 9 c	$3MnCO_3$, Al_2O_3, $3SiO_2$*	25–30	700	730	120	80 +Cord+Spin?	5–16(25)	{211}, häufig verzerrtes Wachstum	11,638	1,794
B 4 b	$MnCO_3$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, $3SiO_2 \cdot H_2O$	10–15	750	300	220	70	6–15(20)	{110} u. ○, unregelmässige Verwachsungen	11,630	1,796
B 5 b	$3MnCO_3$, Al_2O_3, $3SiO_2$	1–5	750	500	280	40 +Spin+Cord	6–12(20)	{h11}, zum Teil verzerrtes Wachstum	11,628	1,801
B 37 c	$3MnCO_3$, Al_2O_3, $3H_2O$–$3SiO_2 \cdot H_2O$-Gemisch	15–20	800	400	34	95	1–3	○ → Idioblastese	11,624	1,795
B 53 a	$3MnCO_3$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, $3SiO_2 \cdot H_2O$	10–15	800	300	77	70 +Cord+Spin	8–20	verzerrt → {h11}	11,625	1,798

* Unter Beigabe bis 1% Na_2SiF_6 als Mineralisator.
† In Klammern: Hauptanteil innerhalb extremer Grenzwerte einzelner Körner.
○ Xenoblasten (ohne Ausbildung von Kristallflächen)
→ Tendenz nach...

Produkte: A, Ausgangssubstanz; Cord, Mn-Cordierit (bzw. Mn-Indialith); Cum, Mn-Cummingtonit; Ka, Kaolinit; Ko, Korund; Q, Quarz; Rch, Rhodochrosit; Spess, Spessartin; Spin, Mn-Spinell; Teph, Tephroit.

relativ längere Laufzeiten bis zur völligen Durchreaktion der Substanzgemische. Innerhalb eines H_2O-*freien* Reaktionsraumes konnte unter Verwendung einer Argonatmosphäre auch bei einer Versuchsdauer bis zu 8 Wochen *keine* Granatbildung nachgewiesen werden.

Spessartin war unter Temperaturbedingungen zwischen 410 und 800°C erhalten worden. Durch die Leistungsfähigkeit der Druckbomben war bei 800°C eine obere Grenze gesetzt, die (auch unter sehr geringem H_2O-Druck) noch nicht der oberen Bildungsgrenze des Mangantonerdegranats entsprach. Die untere Bildungsgrenze befand sich unter den hier aufgewendeten H_2O-Drucken zwischen 400 und 420°C.

Wir nehmen an, dass innerhalb dieser Temperaturgrenzen (unter den verfügten Drucken) Spessartin ein stabiles Existenzfeld besitzt. Unter anderem spricht dafür, dass es nicht gelang, innerhalb dieses Temperaturgebietes Zerfallsreaktionen an seinen Kriställchen einzuleiten.

Indessen führte die nachträgliche Behandlung des Syntheseproduktes A 13 über mehrere Wochen hindurch bei einer Temperatur von nur $t = 370$°C (und einem Druck $p_{H_2O} \sim 1000$ atm) zu einer schwachen Aufspaltung der Röntgenreflexe. Es ist deshalb anzunehmen, dass die hier nachgewiesene untere Temperaturgrenze einer Spessartinbildung auch einer Begrenzung seines Existenzfeldes entspricht, wenn auch die zur Verfügung stehende Behandlungsdauer wegen der ausserordentlich langsamen Reaktion nicht ausreichte, um die Zerfallsphasen röntgenographisch identifizieren zu können.

Die für die Spessartinsynthese angewendeten hydrostatischen Drucke lagen zwischen 50 und 1500 atm. Durch die Anwesenheit von Karbonaten (und Oxalaten) als Reaktionspartner beteiligte sich am Gesamtdruck (p_{tot}) neben H_2O-Druck (p_{H_2O}) auch der Gasdruck des freiwerdenden CO_2 (p_{CO_2}) (bzw. auch CO (p_{CO}) im Falle von Oxalaten). Der CO_2-Druck dominierte im Reaktionsraum in den Versuchen mit nur 1–5 Gew.% H_2O oder weniger. Bei einzelnen orientierenden Versuchen schliesslich handelte es sich um reine Gasdrucke, wobei Argongas als inerte, praktisch wasserfreie Atmosphäre mit Hilfe eines Kompressors in den Reaktionsraum eingedrückt worden war.

Relativ niedrige Drucke *unter* 200 atm beeinflussten die Keimbildung von Spessartin und insbesondere das Wachstum der Kriställchen ungünstig. Versuch B 22a mit 600°C/50 atm und einer Versuchsdauer von 595 Stunden hatte zum Beispiel keine nachweisbare Granatbildung erbracht.

Die Grösse der synthetisierten Spessartinkriställchen lag im wesentlichen zwischen 1 und 80 μ, nur in einzelnen Fällen erreichten sie Ausmasse bis zu 250 μ. Kriställchen mit einem Durchmesser >50 μ wurden fast nur unter Zugabe von Na_2SiF_6 und anderen Mineralisatoren erhalten. Mit der oben hervorgehobenen günstigen Einwirkung auf die Keimbildung des Spessartins durch Verwendung besser homogenisierter und in seinen Bestandteilen hochgradig dispergierter Gemische war andererseits bei einem gleichmässigen (homöoblastischen) Auswachsen der Kriställchen stets ein deutlich *geringeres* Grössenwachstum verknüpft. Aus nicht so gut homogenisierten Ausgangssubstanzen mit weniger idealer Zergliederung seiner Bestandteile hingegen erfolgte mit einem ungleichmässigen (heteroblastischen) Grössenwachstum der Kriställchen zugleich eine selektive

Tabelle 2. Versuche zur Spessartinsynthese mit mehr oder weniger abweichendem Ausgangschemismus

Versuch Nr.	Ausgangszusammensetzung	Gew. % H_2O im Reaktionsraum	Temperatur (°C)	Druck (atm)	Versuchsdauer (Stunden)	Ausbeute an Spess. (Vol. %)	ϕ der Spess. Kriställchen (μ)	Kristalltracht u. Habitus	Gitterkonstante a_0 in (Å)	Lichtbrechung n_D	Gebildete Phasen
B 6 a	$6MnCO_3$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, $3SiO_2 \cdot H_2O$	10–15	750	500	240	50	1–8(10)	Nur teilweise mit Flächenanlage, ○ {111}, verzerrt, {110}, ○	11,624	1,789	Spess + Spin + Teph
B 7 a	$1{,}5MnCO_3$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, $3SiO_2 \cdot H_2O$	15–20	750	300	220	70	3–15(40)		11,625	1,796	Spess + Mn-Cord + Qz
B 11 a	$0{,}3MnCO_3$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, $3SiO_2 \cdot H_2O$	25–30	700	700	270	10	4–8	○ → {111}	11,621	1,795	Qz + Spess + ?
B 6 b	$3MnCO_3$, $2Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, $3SiO_2 \cdot H_2O$	15–20	750	500	240	60	1–8(10)	○ → {111}	11,625	1,787	Spess + Spin + Mn-Cord
A 63	$2MnCO_3$, $2(Al_2O_3 \cdot 3H_2O)$, $5SiO_2$ (Cordieritchemismus)		500	700	170	10	4–8	○	11,643		Mn-Cord + Qz + Spess
B 7 b	$3MnCO_3$, $0{,}5Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, $3SiO_2 \cdot H_2O$	10–15	750	300	220	50	4–25(30)	überwiegend ○	11,624	1,797	Spess + Teph + Mn-Cummingtonit
B 11 b	$3MnCO_3$, $0{,}1Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, $3SiO_2 \cdot H_2O$	10–15	700	700	270	5	4–10(30)	○ u. {211}	11,633	1,801	Teph + Spess + Mn-Cummingtonit
A 69 c	$3MnCO_3$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$–$6SiO_2 \cdot H_2O$-Gemisch, $3SiO_2$	20–25	600	800	192	<5			11,636		Mn-Cord + Qz + Spess
B 6 c	$3MnCO_3$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, $6SiO_2 \cdot H_2O$	15–20	750	500	240	70	2–10(20)	○ u. {211} stärker heteroblastisch	11,624	1,787	Spess + Mn-Cord + Qz
A 20	$3MnCO_3$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, $3{,}2SiO_2 \cdot H_2O$	30–35	550	800	97	10	(2)10–25(40)	vorwiegend {h11}, {111}	11,647	1,764 {h11} 1,717 {111}	Mn-Cord + Qz + Spess
F 13	$3MnCO_3$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, $2{,}5SiO_2 \cdot H_2O$ (+1 Gew. % Na_2SiF_6 als Mineralisator)		600	900	24	40	20–120(250)	{110}, Verzerrungen ca. 70% Verwachsungen	11,629	1,747–1,760 (1,752)	
B 7 c	$3MnCO_3$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, $1{,}5SiO_2 \cdot H_2O$	10–15	750	300	220	40	3–20	{110}, Verzerrungen ca. 70% Verwachsungen	11,627	1,803	Spess + Teph + Spin
B 11 c	$3MnCO_3$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$,	10–15	700	700	270						

Bevorzugung einzelner Keime mit der Befähigung, zu hervortretenden Grössenausmassen auszuwachsen. Versuche mit hydrostatischen Drucken < 200 atm führten—wie oben bereits hervorgehoben—stets zu einer ungünstigen Beeinflussung des Grössenwachstums der Kriställchen.

Der synthetische Spessartin war vorwiegend von ebenen Kristallflächen begrenzt (Abb. 1) oder hatte wenigstens idioblastisches Wachstum angestrebt. Mit abnehmender Häufigkeit traten auf: {110}, {h11} (zum grösseren Teil sicher {211}) und {111}. Auch Kombinationen dieser Formen konnten bisweilen festgestellt werden. Kugelförmig ausgebildete, womöglich aus einem Aggregatwachstum hervorgegangene Granatindividuen pflegten nur fallweise bei Temperaturen *unter* 600°C zu entstehen, strebten hier jedoch danach, in der Kristalltracht {h11} polyedrisch auszuwachsen (Abb. 2). Die kugelförmig ausgebildeten Individuen wiesen stets eine radialfasrige Texturierung auf (Sphärolithenkreuz). Aus gut homogenisierten Gemischen mit hochgradig dispergierten Bestandteilen hatte sich vorwiegend nur *eine* Kristalltracht entwickelt. In den weniger gut homogenisierten Gemischen kam es indessen nicht selten zu zwei oder auch drei verschiedenen Trachtausbildungen der Granatkriställchen im gleichen Reaktionsraum, wobei eine davon allerdings stets ausgesprochen dominierend war. Hier wirkte u.a. bei der bisweiligen Verwendung des gesamten Bombenraumes als Reaktionsraum das von der Mitte aus nach oben und unten hin vorhandene, wenn auch geringe Temperaturgefälle in zahlreichen Versuchen modifizierend. Im übrigen lieferten die vorliegenden Experimente im Hinblick auf eine womöglich angestrebte, wenigstens qualitative Klärung der Trachtbeeinflussung keine befriedigenden Unterlagen.

Weitere, gezielte Versuche zu diesem schwierigen Fragenkomplex wurden zunächst bewusst zurückgestellt, obwohl ein solcher Befund gerade auch im Hinblick aud das gelegentliche Vorkommen trachtverschiedener, spessartinnaher Granatkristalle (zum Beispiel {211} bzw. {110} neben {211} {110}) in der Natur innerhalb von Pegmatitkörpern von Interesse sein würde. Für die wiederholt im Experiment aufgetretene Kristalltracht {111} bestehen Beziehungen zu Vorkommen von Elba (Bauer, 1874).

Die grösseren Spessartinkriställchen enthielten häufig in ihren zentraleren Partien zahlreiche Einschlüsse, während die im gleichen Versuch gebildeten kleineren Individuen dann meistens völlig frei davon geblieben waren, übrigens ein bekanntermassen vergleichbarer Befund mit dem Naturobjekt. Nur Versuchsergebnisse aus gut homogenisierten Gemischen mit gleichmässig geringem Kristallwachstum infolge verminderter Keimauslese erfüllten meistens die erstrebte Einschlussfreiheit und mikroskopische Reinheit des gebildeten Granats.

Bemerkenswerte "Verwachsungen",* die ausschliesslich bei den Versuchen F 13 and F 19 im Syntheseprodukt vorlagen, konnten in ihren genetischen Voraussetzungen nicht geklärt werden. Sie bildeten sich durch Kombination relativ geringer Laufzeiten, den allein in diesen beiden Versuchen angewendeten betont langen Abkühlungszeiten im Temperaturbereich zwischen 600 → 400°C

* Ähnliche "Verwachsungen" erhielten Flint *et al.* (1941) nach Abb. 3 an Syntheseprodukten der Zusammensetzung $3CaO{\cdot}Fe_2O_3{\cdot}6H_2O$, im Unterschied zu $3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6H_2O$.

(F 13 mit 20, F 19 mit 18 Stunden) und reichlicher Anwesenheit von mineralisierender Substanz.

Diese Verwachsungen von Spessartin erinnern ihrem Aussehen nach an die bekannten Zwölflinge von Phillipsit. Bei isometrischer Ausbildung der beteiligten Individuen lassen sie sich als sechs Rhombendodekaeder, die jeweils mit vier Flächen verwachsen sind, beschreiben. Dabei entstehen wie bei den Phillipsitzwölflingen trigyrische Vertiefungen (in Richtung vier dreizähliger Drehinversionsachsen des Verwachsungsstockes) (Abb. 3 und Abb. 4). Durch Substanzanlagerung können die erwähnten Vertiefungen auch mehr oder weniger vollständig geschlossen sein, so dass sich das Verwachsungsaggregat aus sechs mal {110} zu einem einzigen grossen Rhombendodekaeder zusammenschliesst (Abb. 5 und Abb. 6). Eine wenigstens ebenso grosse Zahl von Verwachsungsstöcken mit einer sonst völlig gleichartigen Symmetrieanlage lässt sich aus drei sich senkrecht durchdringenden Rhombendodekaedern, die jeweils in der Richtung einer vierzähligen Achse stark gestreckt sind,* beschreiben (Abb. 6 und Abb. 7). Dabei haben sich die Vertiefungen in Richtung der dreizähligen Drehinversionsachsen enorm vergrössert.

Es liegt nahe, diese "Verwachsungsaggregate" aus einem individuellen Skelettwachstum zu erklären durch Voreilen der Richtungen der vierzähligen Achsen des Rhombendodekaeders. Diesen Eindruck bekräftigen insbesondere auch die zahlreichen, offensichtlich mehr als nur subparallel aneinandergereihten Aggregate mit völlig analogem Symmetrieplan aus Versuch F 19, deren Einzelelemente bei extremer Verzerrung einen lanzettförmig gestreckten Habitus besitzen (Abb. 8).

Zur *Diagnostizierung aller hier synthetisierten Granate* dienten stets die Gitterkonstanten (a_0 in metr. Å) und Lichtbrechungsquotienten (n_D), in mehreren Fällen zur Kontrolle angesetzte chemische Bestimmungen.

Die Gitterkonstanten für die reinen Mangantonerdegranate lagen zwischen 11,623 (Versuchsbedingungen 700°C/200 atm) und 11,647† (Vers. Bed. 500°C/1000 atm). Nach Abb. 11 ergibt sich eine deutliche Abhängigkeit der Gitterkonstanten von den jeweiligen Temperaturbedingungen der Spessartinsynthese. Mit höherer Temperatur erniedrigt sich entsprechend die Gitterkonstante des synthetisierten Spessartins. Die sich zugleich ergebenden Unterschiede mit 0,010–0,018 Å unter gleichen Bildungstemperaturen (Streuung der darstellenden Punkte nach der Ordinatenachse) liegen zweifellos ausserhalb der Fehlergrenze der Bestimmungsmethode und können deshalb als reell angesprochen werden.

Mit der Gitterkonstanten variierte mit entgegengesetztem Ausschlag in Abhängigkeit von den jeweiligen Temperaturbedingungen der Brechungsquotient des synthetisierten Spessartins in einer erheblichen Breite (Abb. 9).‡ Einer

* Vgl. Goldschmidt, *Atlas der Kristallformen*, IV., Taf. 57, Fig. 42, Taf. 60, Fig. 79. Heidelberg (1918).

† Die grössere Gitterkonstante des Syntheseproduktes aus MnO_2 in der Ausgangssubstanz B 45 b (a = 11,649 Å) erklärt sich aus einem Einbau von Blythitkomponente. Geller und Miller (1959) nehmen für die von ihnen bei Atmosphärendruck und höherer Temperatur synthetisierten Spessartin-Blythitmischkristalle mit einer um 0,043 Å grösseren Gitterkonstante als die reine Spessartinkomponente ein Maximum von ungefähr 20% Blythitkomponente im Mischkristall an).

‡ Für zuweilen vorgefundene kleinere Diskrepanzen im Grössenverhältnis der Werte von Lichtbrechung und Gitterkonstante dürfte der vorhandene Zonarbau durch Hydrospessartinkomponente in den Kriställchen verantwortlich gemacht werden können. Die aufgeführten Brechzahlen sind ausschliesslich für Aussenzonen der Kriställchen repräsentativ.

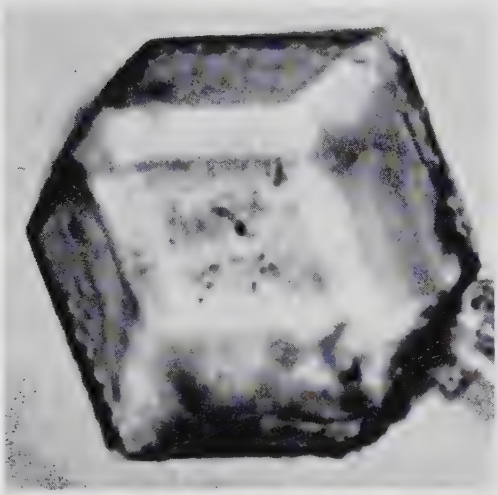


Abb. 1. Synthetischer Spessartin (mit Hydrospessartinkomponente), grösserer Kristall mit {110}. ϕ, 140 μ. Bildungsbedingungen: $t = 600°C$, $p_{H_2O} = 1100$ atm, unter Beigabe von $\sim 1\%$ Na_2SiF_6 als Mineralisator, Vers. F 14.

Abb. 2. Synthet. Spessartin (mit Hydrospessartinkomponente), Bildungsbedingungen: $t = 500°C$, $p_{H_2O} = 1000$ atm, Syntheseprodukt mit kugelförmigem Aggregatwachstum und radialfasriger Texturierung, ϕ, 25–60 μ, polyedrisches Auswachsen nach {h11} (Kristall links oben). Zentrale Anhäufung von Einschlüssen. Vers. F 15.

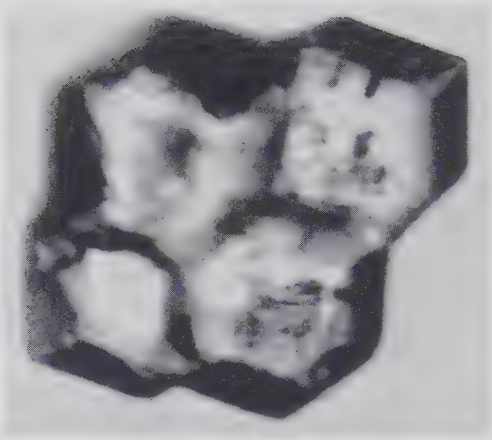


Abb. 3. Verwachsungsstock von synthetischem Spessartin (mit Hydrospessartinkomponente). ϕ, 120 μ. Trigyroidische Vertiefungen des Verwachsungsstockes sichtbar. Beschreibung vgl. S. 246. Vers. F 13, Bildungsbedingungen: $t = 600°C$, $p_{H_2O} = 900$ atm, unter Beigabe von Na_2SiF_6 als Mineralisator.

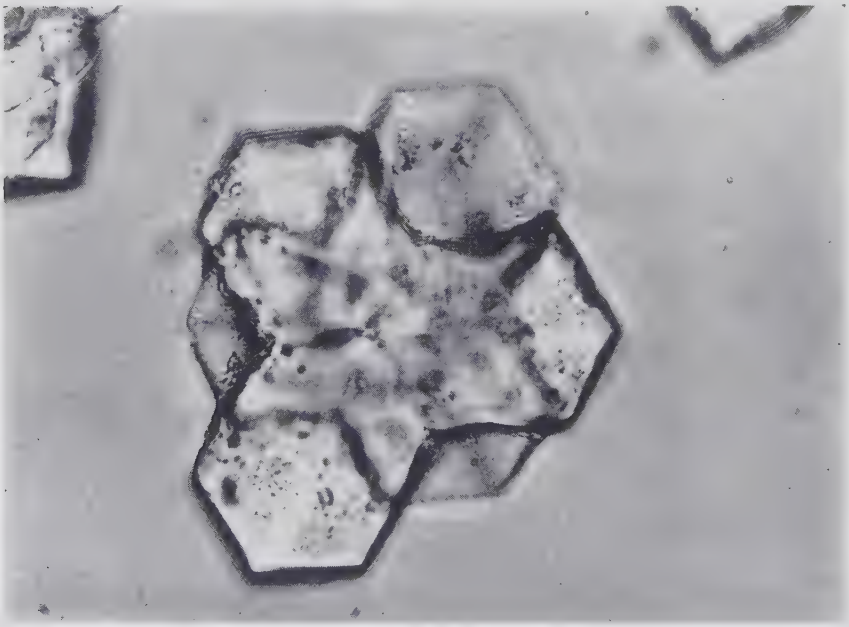


Abb. 4. Verwachsungsstock von synthetischem Spessartin (mit Hydrospessartinkomponente) auf einer trigyroidischen Vertiefung liegend, senkrecht austretend eine der dreizähligen Drehinversionsachsen des Verwachsungsstockes. Beschreibung vgl. S. 246. Vers. F 13 wie Abb. 3. ϕ, 250 μ.

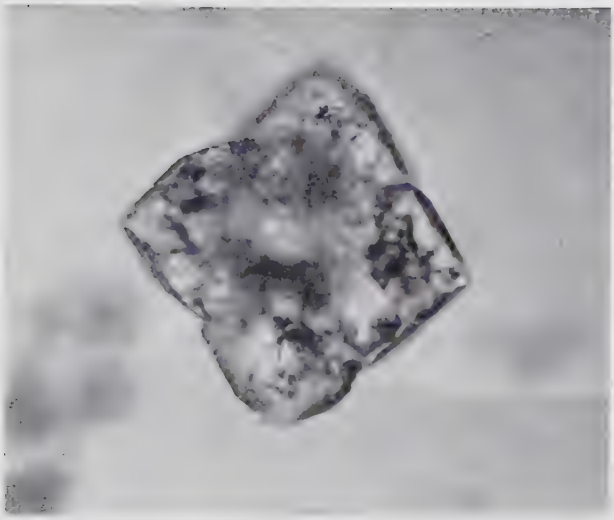


Abb. 5. Verwachsungsstock von synthet. Spessartin, trigyroidische Vertiefungen fast geschlossen, eine der vierzähligen Drehachsen des Verwachsungsstockes senkrecht austretend. ϕ 75 μ. Beschreibung vgl. S. 246, Vers. F 13 wie Abb. 3.

Abb. 6. Verwachsungsstöcke von synthet. Spessartin. ϕ, 60–100 μ. Rechts oben wie bei Abb. 5 mit fast geschlossenen trigyroidischen Vertiefungen. Die sechs Individuen des Stockes ergänzen sich schon weitgehend zu einem einzigen, grösseren Über "individuum" mit {110}. Links unten verzerrter Wachstumsstock von gleicher Symmetrieanlage, wie bei Abb. 7 mit überaus grossen trigyroidischen Vertiefungen. Beschreibung vgl. S. 246, Vers. F 13 wie Abb. 3.

Abb. 7. Verzerrter Verwachsungsstock von synthet. Spessartin mit überaus grossen trigyroidischen Vertiefungen. Zwei der vierzähligen Drehachsen des Aggregates horizontal liegend, die dritte senkrecht austretend. ϕ, 90 μ. Beschreibung vgl. S. 246, Vers. F 13 wie Abb. 3.

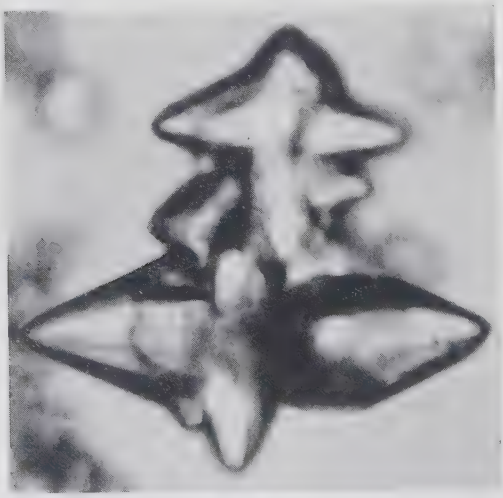


Abb. 8. Extrem verzerrter Verwachsungsstock von synthet. Spessartin mit lanzettförmiger Zuspitzung der Individuen oder individuelles Skelettwachstum durch Voreilen der Richtungen der vierzähligen Achsen von {110}. ϕ, 60 μ. Beschreibung vgl. S. 246, Vers. F 19, Bildungsbedingungen: $t = 600°C$, $p_{H_2O} = 380$ atm, unter Beigabe von 8% Na_2SiF_6 als Mineralisator.

*Zu*nahme der Gitterkonstanten entsprach stets eine *Ab*nahme in der Höhe der Brechungsquotienten. Die Brechungsquotienten lagen zwischen 1,803 (Vers. Bed. 750°C/300 atm) und 1,749* (Vers. Bed. 550°C/1500 atm). Auch hier ist die überaus grosse Streuung der Brechzahlen mit Grössenunterschieden in ihrer Höhe bei jeder Isotherme als reell zu betrachten.

In gleichem Sinne verlief ein Streubereich abnehmender Dichte und Ritzhärte der Syntheseprodukte.

Die Durchsicht des Schrifttums ergab nun die interessante Feststellung, dass die bereits vor einiger Zeit unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführten Untersuchungen im System Grossular–Andradit–Calciumalumoferrithydrat von Flint *et al.* (1941), des Systems Grossular-H_2O von Yoder (1950) durchaus entsprechende Befunde erbracht hatten. Damit bestand auch für den hier synthetisierten Spessartin der Verdacht dass es sich dabei grösstenteils um einen Hydrogranat "*Hydrospessartin*" handeln könnte, wobei durch "H_2O"-Einbau im Gitter $[SiO_4]$ in verschiedenem Grade durch $[OH]_4$ ersetzt würde, wie das Pabst (1937) für den natürlichen "Hydrogrossular" Plazolith (Hibschit) angenommen hatte.

Eine Reihe chemischer Bestimmungen an dem hier synthetisierten Spessartin konnte diesen Verdacht durch positive Befunde an festergebundenem Wasser bestätigen (Tabelle 3). Das zwischen 110° und 950°C entbundene Wasser lag in den zur Untersuchung herangezogenen Fällen in der Grössenordnung zwischen 0,24 und 3,9 Gew.%. Das entsprach nach dem Verhältnis

$$\frac{(H_2O)_2}{SiO_2 + (H_2O)_2} \text{ (Mol. \%)}$$

einer Beteiligung von 1,3 und 17,6% an $Mn_3Al_2[OH]_{12}$ (Hydrospessartinkomponente). Der Wert von 3,9 Gew.% $H_2O^{110–950°C}$ des Syntheseproduktes erhöhte sich um weitere 1,1% bis auf 5,1 Gew.% entsprechend einer ursprünglichen Beteiligung von ~23% Hydrospessartinkomponente bei einem Erhitzen im Stickstoffstrom bis zu 1200°C.

Ein so geringer Wert wie der erstgenannte mit 0,24 Gew.% wurde häufig auch aus natürlichen Pyralspitgranaten namhaft gemacht, der andeutet, dass womöglich auch in der Natur ein kleiner Einbau an Hydrogranatkomponente erfolgen kann. In vielen Fällen war jedoch leider bei den veröffentlichten chemischen Analysen von natürlichen Granaten bisher auf die Ermittlung des fester gebundenen Wassers verzichtet worden.

Der wesentlich höhere Wert von ~23 Mol.% Hydrospessartinkomponente erreicht mit ~1,3 Mol. H_2O nur etwa zwei Drittel des im natürlichen Hydrogrossular (Plazolith, Hibschit) vorgefundenen Wassergehalts, dessen Zusammensetzung mit $3\,CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}2SiO_2{\cdot}2H_2O$ angegeben wird.

Über den kristallchemischen Charakter des Wassereinbaues sind hier vorerst noch keine einschlägigen Untersuchungen angestellt worden. Jedenfalls ist das im Syntheseprodukt enthaltene "Wasser" relativ fest gebunden. Bei einer Temperatur von 110°C genügend vorgetrocknetes Kristallpulver des Versuches A 3 (Bildungstemperatur 500°C) wurde bis zur jeweiligen Gewichtskonstanz im Stickstoffstrom bis zu den folgenden Temperaturen erhitzt, wobei die beigefügten Beträge an H_2O entbunden worden waren:

110–700°C	1,2 Gew.%
700–900°C	2,0 Gew.%
900–1000°C	0,9 Gew.%
1000–1200°C	1,0 Gew.%
insgesamt	5,1 Gew.%

* In einzelnen Fällen war der Brechungsquotient noch etwas geringer, A16 (n_D 1,735) mit einer unzureichenden Versuchsdauer von nur 3 Stunden, wohl infolge noch nicht völliger Gleichgewichtseinstellung im Hinblick auf den Befund eines H_2O-Einbaues.

Der Erhitzungsvorgang veränderte dabei die Werte von Gitterkonstante und Lichtbrechung des Syntheseproduktes A3 deutlich, wenn auch nicht in der erwarteten Höhe:

Spessartin A 3 unbehandelt:	a_0,	11,647 Å	n_D,	1,753
auf 700°C erhitzt	a_0,	11,647	n_D,	1,760
auf 900°C erhitzt	a_0,	11,637	n_D,	1,768

Für den Eintritt von $[OH]_4$ für $[SiO_4]$ in die tetraedrischen Lücken würde auch das analytisch-chemisch jeweils ermittelte Defizit an SiO_2 sprechen. Dem für Spessartin stöchiometrisch geforderten SiO_2-Betrag von 36,41 Gew.% stehen hier Beträge zwischen nur 32,2 und 35,5 Gew.% gegenüber (Tabelle 3).

Die Höhe des Wassereinbaues in dem hier synthetisierten Spessartin war in erster Linie von den jeweiligen Bildungstemperaturen abhängig.* Dem natürlichen spessartinbetonten Granat entsprechend wasserarme bis wasserfreie Kriställchen wurden unter H_2O-Drucken nur von Temperaturen ab 700°C an aufwärts gebildet. Eine gleichartig dominierende Temperaturabhängigkeit des Wassereinbaues war bereits von Yoder (1950) im System Grossular-H_2O festgestellt worden. Der dort mitgeteilte Befund einer *Druck*beeinflussung liess sich indessen für das System Spessartin-H_2O (zwischen 100 und 1500 atm) nicht bestätigen. Dieselbe dürfte innerhalb dieses Druckbereiches jedenfalls ausserordentlich gering sein. Hingegen war ein gewisser Einfluss der Versuchsdauer erkennbar (Tabelle 1, z.B. Vers. Nr. A 13–A 17) (hierzu auch Roy und Roy, 1957).†

Mit zunehmender Versuchsdauer ging im allgemeinen unter sonst unveränderten Versuchsbedingungen der Wassereinbau im synthetisierten Spessartin etwas zurück, während die Höhe des H_2O-Gehaltes im Reaktionsraum (Gesamt-H_2O aus H_2O-bzw. (OH)-Gehalt der Ausgangssubstanz — zugefügtem H_2O) zwischen 1 und 50 Gewichtsprozenten

$$\left(\frac{\text{Gesamt-}H_2O\text{ (in g)}}{\text{Gewicht der Ausgangssubstanz (in g)}}\right),$$

eigentlich unerwartet, keinen mit Sicherheit erkennbaren Einfluss ausgeübt hatte. So gelang es zum Beispiel auch nicht, über den Weg eines sehr niedrigen H_2O-Gehaltes im Reaktionsraum etwa *unter* einer Temperatur von 600 °C eine Spessartinbildung *ohne* einen Wassereinbau zu erzwingen. Auf diesen Befund werden wir im

* Die in A 13 (Tabelle 1) unter Bedingungen von $t = 600$°C, $p_{H_2O(CO_2)} = 1000$ atm und bei einem H_2O-Gehalt zwischen 25 und 30% im Reaktionsraum gebildeten Spessartinkriställchen besassen mit 12,1 Mol. % einen relativ hohen Einbau an Hydrospessartinkomponente. Die Gitterkonstante a_D war mit 11,640 ± 0,003 Å, die Lichtbrechung mit $n_D = 1{,}752$ bis 1,760° (1,753) bestimmt worden.

Zur Überprüfung der Temperaturabhängigkeit der Hydrospessartinkomponente im Spessartingitter wurden Kriställchen von A 13 nachträglich unter abweichenden Temperaturbedingungen von $t = 750$°C bei gleichem H_2O-Gehalt und Wasserdruck einem erneuten Versuch unterworfen. Die Einstellung des Gleichgewichtes durch Austritt von "H_2O" erfolgte hierbei ausserordentlich langsam. Mit einer Nachbehandlung von 250 Stunden war eine nur ungenügende Schrumpfung der Gitterkonstanten auf $a_0 = 11{,}633$ und ein Anwachsen der Brechzahl auf nur $n_D = 1{,}778$ erfolgt. Die obige Zeitdauer der Nachbehandlung hatte jedenfalls noch nicht zu einer völligen Verlagerung des Gleichgewichtes nach rechts in der Beziehung Hydrospessartin $\rightleftharpoons$ Spessartin + "Wasser" geführt.

† Roy und Roy (1957) konnten unter Anwendung längerer Versuchszeiten *wasserfreien* Grossular (mit $n_D = 1{,}736$, $a_0 = 11{,}86$) bis zu Temperaturen hinunter zu etwa 500°C synthetisieren und vermuten, dass derselbe mit H_2O sogar bis zu $t = 400$°C herab stabil sein könnte.

Tabelle 3. Chemisch-analytische Ergebnisse zum Wassergehalt synthetisierter Granate

Vers. Nr.	Zusammensetzung des Granats	Bildungs-temperatur (°C)	Gew.% H_2O im Reaktionsraum	Gew.% $H_2O^{110°-950°C}$	Mol.% Hydrogranat	Gew.% SiO_2
A 3	$Spess_{100}$	500	30–35	3,9 (5,1)†	17,6 (23)†	32,2
F 15*	$Spess_{100}$	500	15–20	2,6	11,8	33,9
A 13	$Spess_{100}$	600	25–30	2,7	12,1	33,0
B 37 c	$Spess_{100}$	800	15–20	0,24	1,3	35,5
B 14 b	Alm_{46} $Spess_{54}$	650	15–20	1,31	7,3	
A 56	Alm_{31} $Spess_{69}$	700	20–25	0,0	0,0	
A 33 b	$(Ski/Cal)_{15}$ Alm_{41} $Spess_{44}$	650	15–20	1,05	6,5	
A 58	Pyr_{06} $Spess_{94}$	600	10–15	1,2	5,1	32,6
B 49	Pyr_{10} $Spess_{90}$	700	5–10	0,9	3,8	40,9
B 50	$Gross_{23}$ $Spess_{77}$	650	20–25	1,1	4,8	36,8

* F15 Versuchsansatz mit hoher Na_2SiF_6–Zugabe als mineralisierende Substanz.
† Bei Erhitzen auf 1200°C.

petrologischen Teil dieser Arbeit zurückkommen. Es gelang auch nicht, den Wassereinbau durch beträchtliche Überschüsse an reaktionsfähigem SiO_2 im ausgehenden Gemisch (A 69 c, B 6 c) registrierbar zurückzudrängen.

Ein Mn^{2+}-Alumo-Aluminat bzw. Mn^{2+}-Alumohydrat mit Granatstruktur (Vers. B 51 c) konnte nicht erhalten werden. Dieser Befund unterscheidet sich von der nach Flint *et al.* (1941) gefundenen lückenlosen Mischreihe im System $3CaO{\cdot}(Al_2O_3,Fe_2O_3){\cdot}3SiO_2$—$3CaO.(Al_2O_3, Fe_2O_3){\cdot}6H_2O$.

Eine Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration der Porenlösung von B 11c bei Entnahme des granatfreien Syntheseproduktes aus dem Reaktionsraum ergab im Unterschied zu allen Proben mit Spessartinbildung ein schwach alkalisches Milieu mit pH = 8,0. In *den* Fällen mit einem positiven Versuchsergebnis lag stets eine schwach saure Beschaffenheit der "Porenlösung" mit Werten zwischen 4,8 und 6,5 vor. Ab einem pH-Wert von 7,8 war jegliche Granatbildung ausgeblieben. Infolge einer Temperaturabhängigkeit besitzen die so ermittelten pH-Werte nur den Charakter einer relativen Vergleichsbasis und entsprechen nicht den tatsächlichen Verhältnissen im Reaktionsstadium unter höheren Temperaturen und Drucken.

Aus vorliegenden Bestimmungen an synthetischem Spessartin mit Bildungstemperaturen von 700°C und darüber kann als *Gitterkonstante* ein *repräsentativer Wert von* $a_0 = 11{,}625 \pm 0{,}003$ Å für diese Granatkomponente angenommen werden. Mit gesteigertem Wassereinbau wuchs ihre Grösse innerhalb der vorliegenden Syntheseprodukte bis zu $a_0 = 11{,}647 \pm 0{,}004$ (A 3) bei 17,6 (23) Mol.% Beteiligung von *Hydro*spessartin im Höchstfalle.

Als *Lichtbrechung* wurde für das Endglied Spessartin ein *repräsentativer* Wert von $n_D = 1{,}795 \pm 0{,}005$ ermittelt, die bei obigem Hydrospessartin (A 3) nur den Betrag $n_D = 1{,}753$ erreicht hatte.

Die hier angenommene repräsentative Höhe der Gitterkonstante von Spessartin liegt mit $a_0 = 11{,}625 \pm 0{,}003$ Å nach den nicht ganz einheitlichen und nicht mit der gleichen Genauigkeit ermittelten Befunden des Schrifttums (Tabelle 4) zwischen den von Skinner (1956) ($a = 11{,}621 \pm 0{,}001$ Å) und den von Menzer (1929) sowie Yoder und Keith (1951) ($a_0 = 11{,}63 \pm 0{,}02$) angegebenen Werten. Sriramadas (1957) benützt für seine Bestimmungsdiagramme zur Ermittlung der Granatzusammensetzung aus Gitterkonstante und Lichtbrechung den Wert von Skinner.

Der repräsentative Brechungsquotient mit $n_D = 1{,}795 \pm 0{,}005$ erreicht in seiner Höhe nur knapp die Messergebnisse von Yoder und Keith (1951) und Skinner (1956) an synthetischem Spessartin mit $n_D = 1{,}800 \pm 0{,}003$ bzw. $\pm 0{,}002$, die ihrerseits dem theoretischen Wert 1,800 von Ford (1915) völlig entsprechen.

Die Begleitphasen

Schliesslich hatte ein ausgehender Spessartinchemismus neben Spessartin als stabiler Phase mehr oder weniger untergeordnet zu einer Bildung weiterer, wahrscheinlich teilweise metastabil daneben auftretender Phasen geführt (Tabelle 1). In einigen Fällen war offensichtlich nur eine Annäherung an das Gleichgewicht eingetreten. Innerhalb des relativ ausgedehnten *pt*-Bereiches waren neben Spessartin entstanden: Mn-Cordierit (Mn-Indialith) in gutentwickelten hexagonalen Prismen, Mn-Spinell, Tephroit, Quarz, gelegentlich Mn-Cummingtonit, Rhodochrosit (nur unterhalb $t \sim 600$°C) und bisweilen vereinzelt Korund in dünntafligen, sechsseitig begrenzten Individuen.

Tabelle 4. Spessartin, Gitterkonstanten

Autor	Spessartin	Gitterdimension a_0 (Å)
S. Matthes	Syntheseprodukt	11,625 ± 0,003
Menzer (1929)	Syntheseprodukt	11,63 ± 0,02*
Yoder und Keith (1951)	Syntheseprodukt	11,63 ± 0,02
Skinner (1956)	Syntheseprodukt	11,621 ± 0,001
Snow (1943)	Syntheseprodukt	11,61 ± 0,03*
Christophe-Michel-Lévy (1953)	Syntheseprodukt	11,57 ± 0,02†
Fleischer (1937)	Theoret. aus natürl. Mischkristallen	11,613*
Stockwell (1927)	Theoret. aus natürl. Mischkristallen	11,600*
Menzer (1929)	Spess. reicher Mischkristall, Tsilaisina, Madagaskar	11,626 ± 0,003*

* kX-Einheit in metr. Å umgerechnet.
† Nicht ersichtlich, ob kX-Einheit oder metr. Å.

Nicht selten waren ausserdem wachstumsgestörte Kriställchen von wahrscheinlich trikliner Symmetrie und relativ hoher Lichtbrechung gebildet worden, deren Identifizierung zunächst zurückgestellt werden musste. Der Röntgenbefund bestätigte eine merkliche Fehlordnung dieser wahrscheinlich metastabilen Phase, jedoch war *Rhodonit* ($Mn[SiO_3]$) unter den vorliegenden Bedingungen in keinem Falle entstanden.

Zur Orientierung über die Phasenbeziehungen im System MnO–Al_2O_3–SiO_2–H_2O–CO_2 wurden einige weitere Versuche mit vom Spessartinchemismus abweichender Ausgangssubstanz vorgenommen (Tabelle 2):

MnO	Al_2O_3	SiO_2	
1,5	1	3	= Spessartin + Mn-Cordierit + Quarz
3	1	3,2	
3	1	6	
2	2	5	
3	1	9	
3	2	3	= Spessartin + Mn- Cordierit + Mn-Spinell
3	1	1,5	= Spessartin + Tephroit + Mn-Spinell
6	1	3	
3	0,5	3	= Spessartin + Tephroit + Mn-Cummingtonit
3	0,1	3	
3	1	0,3	= Tephroit + Mn-Spinell + Mn-Oxyd

Nach diesen Ergebnissen würde Spessartin über ein relativ weites *pt*-Feld im Teilsystem MnO–$MnO{\cdot}Al_2O_3$–SiO_2–(H_2O–CO_2) in fünf verschiedenen Phasenkombinationen mit H_2O und CO_2 existenzfähig sein: neben (1). Mn-Cordierit + Quarz, (2) Mn-Cordierit + Mn-Spinell, (3) Mn-Spinell + Tephroit, (4) Tephroit + Mn-Cummingtonit, (5) Mn-Cummingtonit + Quarz.

Die nicht allzu reichliche Bildung von Mn-Cummingtonit im Experiment und das stete Auftreten von Rhodonit in den natürlichen Paragenesen lässt allerdings Zweifel aufkommen, ob der hier entstandene Mn-Cummingtonit wirklich eine stabile Phase darstellt. Andererseits wurde in den vorliegenden Experimenten Quarz niemals stabil neben Tephroit beobachtet.

Auch für den Mn-Cordierit (bzw. Mn-Indialith) der in diesen Experimenten so reichlich neben Spessartin gebildet worden war, wäre noch zu überprüfen, ob derselbe wirklich eine stabile Phase neben Spessartin darstellt. Jedenfalls könnte das nach bisherigem Befund völlige Ausbleiben von Mn-Cordierit neben Spessartin in den natürlichen Paragenesen eher dagegen sprechen.

Das ausgedehnte Existenzfeld des Spessartins unter den vorliegenden *pt*-Bedingungen wird durch die Verbindungslinie Tephroit –Mn-Spinell gegen das Mn-reichere Gebiet hin abgegrenzt (Versuchsergebnis B 11 c).

Das Ausbleiben irgendwelcher Schichtsilikate im untersuchten Zustandsgebiet innerhalb des Teilfeldes MnO–$MnO{\cdot}Al_2O_3$–SiO_2–H_2O dürfte ein charakteristisches Unterscheidungsmerkmal gegenüber den entsprechenden Verhältnissen des wesentlich phasenreicheren Teilsystems MgO–$MgO{\cdot}Al_2O_3$–SiO_2–H_2O sein.

(b) *Versuche zur Synthese von Almandin und Pyrop*

Es waren mehrere Versuche zur Darstellung der Endglieder Eisentonerdegranat und Magnesiumtonerdegranat durchgeführt worden. Bei diesen Versuchen konnte in *keinem* Falle eine Granatbildung nachgewiesen werden. Unter Temperaturen zwischen $t \sim 800° \rightarrow 600°C$ und hydrostatischen Drucken zwischen $p \sim 500 \rightarrow 1500$ atm* war von einem entsprechenden Granatchemismus $3FeO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3SiO_2$ bzw. $3MgO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3SiO_2$ ausgegangen worden.

Fe^{2+} wurde als $FeC_2O_4{\cdot}2H_2O$, $FeCO_3$ (das hierfür hergestellt worden war) FeO, $FeCl_2{\cdot}5H_2O$ oder in verschiedenen Gemengen dieser Verbindungen eingebracht, Mg^{2+} als MgF_2, $MgCO_3$ oder Mg-Acetat. Für Tonerde und Kieselsäure liessen sich die Verfahren der Versuche zur Spessartinsynthese anwenden. Für niedrige H_2O-Gehalte im Reaktionsraum (1–5 Gew.%) wurden wiederum die jeweils hydratfreien Verbindungen gewählt. Auch ein völlig H_2O-*freier* Reaktionsraum führte in den zur Verfügung stehenden Zeiträumen niemals zu einer Granatentstehung und darüber hinaus nicht einmal zu einer nachweisbaren Kristallisation irgendeiner der unten genannten ternären alumosilikatischen Phasen.

Es wurden u.a. vergebliche Versuche unternommen, durch besondere Zugaben—wie z.B. Cr^{3+} oder Ti^{4+} und anderen Spuren in Form geeigneter Salze—in denen Aktivierungsstoffe ("aktive Zentren") oder Stabilisatoren hätten vermutet werden können, eine Polykondensation zu Granat aus den Stoffkomponenten eines Almandin- bzw. Pyropchemismus womöglich zu erzwingen. Die natürlichen Pyropgranate haben durch beigemischte Uwarowitkomponente häufig beachtliche Cr-Gehalte; natürlicher Almandingranat führt fast stets zahlreiche winzige Einschlüsse von Rutil.

Die Nebenprodukte

Aus einem Almandinchemismus bildeten sich innerhalb des obengenannten *pt*-Gebietes in den durchgeführten Versuchen als (offenbar stabile) Phasenkombinationen: Fayalit + Fe-Cordierit + Quarz, Fayalit + Spinell + Fe-Cordierit. Der gelegentlich beobachtete Fe-Anthophyllit stellt wohl ebensowenig, wie der Anthophyllit in den Versuchen zur Pyropsynthese, eine stabile Phase dar.

Anstelle einer Pyropsynthese ergaben sich aus einem Pyropchemismus die folgenden Phasenbeziehungen in Übereinstimmung mit den von Yoder (1952) gelieferten Befunden:

* Nach Yoder (1955a, b) hätte unter den vorliegenden experimentellen Möglichkeiten günstigenfalls eine *pt*-Kombination zwischen $p = 500$–700 atm und $t = 795$–$800°C$ gerade noch eben zu einer Almandinreaktion führen sollen.

bei einer Temperatur $t = 650°C$ Chlorit + Talk + Cordierit, Chlorit + Spinell + Cordierit, Forsterit + Chlorit + Cordierit, bei $t = 750°C$ Forsterit + Spinell + Cordierit.

Darüber hinaus konnte in einzelnen Versuchen Anthophyllit in langen, dünnen Prismen mit gerader Auslöschung und $Z//c$ unter anderen Bildungsprodukten festgestellt werden. Nach Bowen und Tuttle (1949) und Yoder (1952) muss die gelegentliche Bildung von Anthophyllit bei Wasserüberschuss innerhalb des Systems MgO–(Al_2O_3)–SiO_2–H_2O als eine metastabile Bildung betrachtet werden. Der Nachweis der aufgeführten Phasen erfolgte optisch und röntgenographisch.

4. Syntheseversuche zu den binären Mischreihen Spessartin–Almandin und Spessartin–Pyrop

Die Zusammensetzung der natürlichen Pyralspitgranate spricht für eine lückenlose Mischbarkeit zwischen den Endgliedern Spessartin-Almandin und Almandin-Pyrop einerseits und einer beschränkten Aufnahmefähigkeit mit ausgeprägter Mischungslücke zwischen der Spessartin- und der Pyropkomponente andererseits.

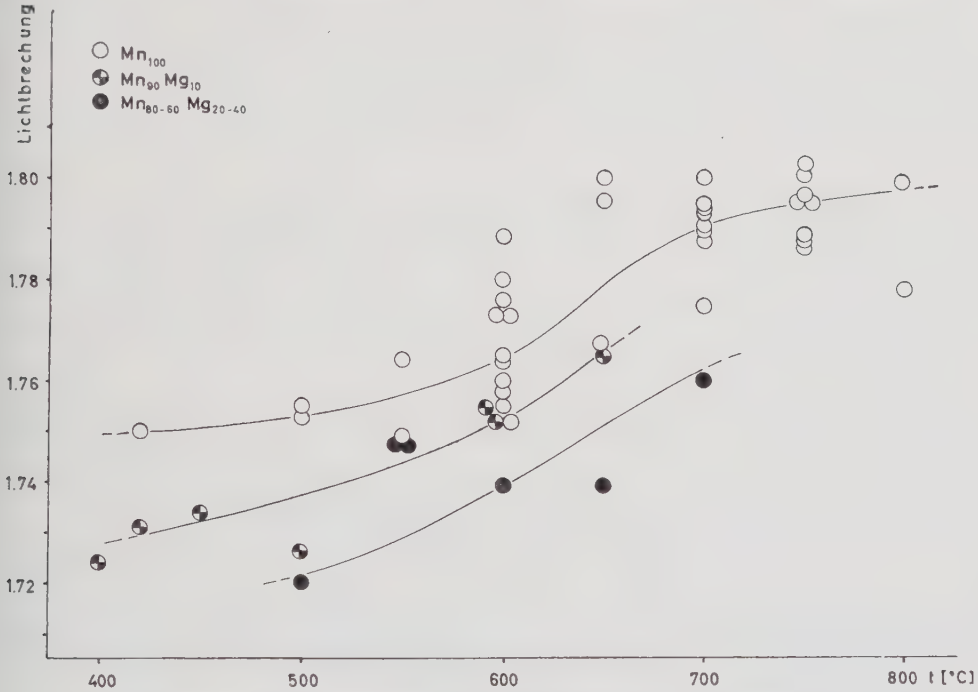


Abb. 9. Spessartin (Hydrospessartin)-Pyrop-Mischgranate. Abhängigkeit der Höhe der Lichtbrechung (n_D) von der Bildungstemperatur (°C) des Granats für verschiedene Mn^{2+}/Mg^{2+}-Verhältnisse der Ausgangssubstanz. Innerhalb von Bildungstemperaturen zwischen 600 und 700°C sprunghafte Abnahme der Hydrogranatkomponente.

Dieser Befund war durch Boeke (1914) in seiner statistischen Studie über die "Granatgruppe" erstmalig dargelegt worden und später in den Arbeiten von Ford (1915), Heritsch (1927), Wright (1938), Miyashiro (1953), Tröger (1959) und anderen unter Auswertung des vermehrten Analysenmaterials immer wieder bekräftigt bzw. nicht widerlegt worden. Auch der vom Verf. mitgeteilte Befund im Konzentrationsdreieck Spessartin-Almandin-Pyrop (Abb. 10) unter Verwendung zuverlässig erscheinender chemischer Daten von Pyralspiten aus der Originalliteratur* wird hier nur als eine weitere Bestätigung vorgebracht. Es erfolgt hiernach

* Diese Darstellung konnte nach Erscheinen der vorzüglichen Zusammenstellung bei Tröger (1959) eine erneute Überprüfung und in mehreren darstellenden Punkten eine Ergänzung erfahren.

ausschliesslich eine Besetzung mit darstellenden Punkten in relativ geringen Abständen von den Dreiecksseiten Spess-Alm und Alm-Pyr, längs der Seite Spess-Pyr lediglich in den spessartin- und pyropnahen Bereichen infolge einer offensichtlich sehr geringen Aufnahmefähigkeit von Spessartin an Pyropkomponente (<10 Mol.%) und von Pyrop an Spessartinkomponente (<4 Mol.%). Hieraus resultiert ein jeweils betont binärer Charakter dieser Granate zwischen Spess-Alm und Alm-Pyr. Hierzu kommt für die natürlichen Pyralspitgranate allerdings eine auf der Seite Pyrop-Almandin verbreitete, grössere Beteiligung der Grossular- bzw. Andraditkomponente.

Auf Grund des mitgeteilten Befundes an natürlichen Pyralspitmischkristallen erschien es sinnvoll, die hier durchzuführenden Syntheseversuche zunächst nur binär auszurichten. Diese Versuche galten dem Studium der Bildungs- und Existenzbedingungen von Mischgranaten in den Systemen Spessartin-Almandin, Spessartin-Pyrop und orientierend Almandin-Pyrop.

(a) *Versuche zur Synthese von Spessartin-Almandin-Mischkristallen*

Mischkristalle der Reihe Spessartin-Almandin konnten aus verschiedenen Gemengen entsprechender Zusammensetzung von schwach Fe^{2+}-haltigem Mangantonerdegranat bis zu stark Mn^{2+}-haltigem Eisentonerdegranat ($Spess_{40-30}Alm_{60-70}$) synthetisiert werden. Höhere Beträge an Almandinkomponente gingen unter den zur Verfügung stehenden Bedingungen jedoch nicht in den Granatmischkristall ein.

Zu ihrer Synthese wurden analog beschaffene Reaktionsgemische wie für die Spessartinsynthese verwendet; das hier zusätzlich benötigte Fe^{2+} liess sich für eine Granatbildung am vorteilhaftesten in Form von Fe-Oxalat und auch als $FeCO_3$ zur Verfügung stellen. Es war innerhalb dieser binären Reihe von Mn^{2+}/Fe^{2+}-Verhältnissen zwischen $Mn_{95}Fe_{05} \rightarrow Mn_5Fe_{95}$ in den für die Granatreaktion bestimmten Gemischen ausgegangen worden (Tabelle 5).

Im Hinblick auf den H_2O-Gehalt im Reaktionsraum liess sich ebenso verfahren wie bei den Versuchen zur Spessartinsynthese. Es wurden Gemische mit H_2O-Gehalten von 1–5 bis zu 25–30 Gew.% verwendet. Der bei einer Bildung von Hydrogranat in diesen eingehende H_2O-Anteil hing wiederum in erster Linie von der Höhe der Temperatur der jeweiligen Synthese ab und nicht so sehr vom H_2O-Gehalt des Reaktionsraumes. Mit zunehmender Temperatur wurde der Einbau von Wasser im Granat immer geringer. Die bei 700°C und höheren Temperaturen gebildeten Spessartin-Almandin-Mischkristalle besassen gegenüber entsprechenden betont binären Alm-Spessgranaten aus der Natur etwa vergleichbar geringe H_2O-Gehalte (z.B. Synthesegranat aus A 56, Tabelle 3). So konnte die stete Vergrösserung der Gitterkonstante mit sinkender Bildungstemperatur bei gleichem oder annähernd dem gleichen Alm/Spess-Verhältnis des Syntheseproduktes—wie bei den Granaten aus reiner Spessartinkomponente—als ein quantitativer Ausdruck eines erhöhten H_2O-Einbaues gewertet werden (Abb. 11). Innerhalb eines wasserfreien Reaktionsraumes konnte wiederum bei den zur Verfügung stehenden Versuchszeiten keine Granatbildung nachgewiesen werden.

Spessartin-Almandingranate bzw. ihre Hydrogranate liessen sich in Abhängigkeit von dem jeweiligen Mn^{2+}/Fe^{2+}-Verhältnis in der Ausgangssubstanz in einem Temperaturbereich zwischen 410° und 800°C synthetisieren. Bei t — 400°C war noch keine nachweisbare Granatbildung erfolgt.

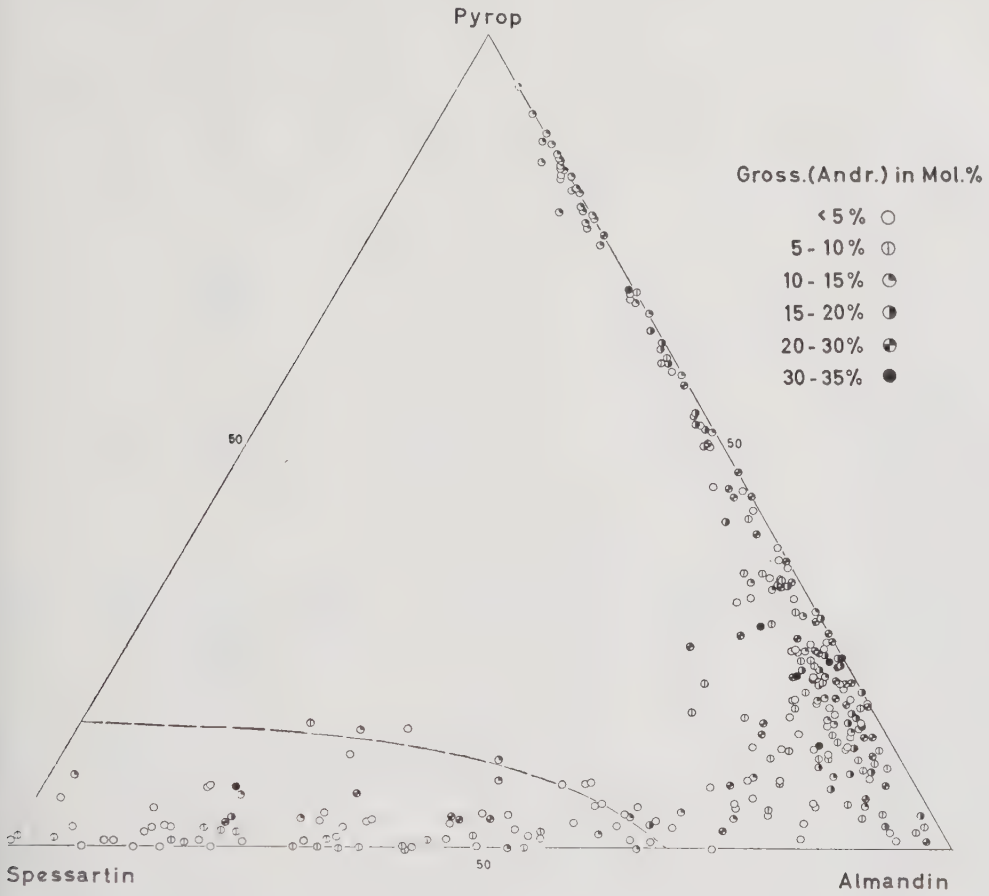


Abb. 10. Das Pyrop–Almandin–Spessartin-Verhältnis der natürlichen Pyralspitgranate und ihre Aufnahmefähigkeit für die Granditkomponente (nach chemischen Originalanalysen der Literatur). Abgegrenztes Feld: die hier erreichten Pyralspitsynthesen.

Die *untere* Temperaturgrenze einer Granatbildung aus einem Granatchemismus *erhöhte* sich zusehends mit der Änderung des Mn^{2+}/Fe^{2+}-Verhältnisses zugunsten von Fe^{2+} in der Ausgangssubstanz im einzelnen:

Verhältnis Mn^{2+}/Fe^{2+} in der Ausgangssubstanz	Untere Bildungsgrenze nach der Temperatur (°C)
Mn_9Fe_1	420–410
Mn_8Fe_2	450–420
Mn_7Fe_3	480
Mn_6Fe_4	500
Mn_4Fe_6	550
Mn_3Fe_7	600
Mn_2Fe_8	650
Mn_1Fe_9	800

Tabelle 5. Syntheseversuche zur binären Mischungsreihe Spessartin–Almandin unter verschiedenen Temperatur-Druckbedingungen

Versuch Nr.	Ausgangssubstanz, Gemenge von:	Gew. % H_2O im Reaktionsraum	Temperatur (°C)	Druck (atm)	Versuchsdauer (Stunden)	Ausbeute an Granat nach (Vol. %), weitere Produkte	ϕ der Spess. Kriställchen (μ)	Kristalltracht und Habitus	Gitterkonstante a_0 (Å)	Lichtbrechung (n_D)
A 46 a	3(0,95$MnCO_3$, 0,05 Fe-Oxalat)Al_2O_3·$3H_2O$·$3SiO_2$·H_2O	10–15	600	1100	168	90 +Cord	1–3	○	11,629	1,783
B 46 b	3(0,9$MnCO_3$, 0,1Fe-Oxalat)Al_2O_3·$3H_2O$ - $3SiO_2$·H_2O-Gemisch	15–20	400	300	353	0 +Cord+Ka				
B 42 b	3(0,9$MnCO_3$, 0,1Fe-Oxalat)Al_2O_3·$3H_2O$ - $3SiO_2$·H_2O-Gemisch	15–20	420	300	193	50 +Cord	2–3	○	11,640	1,778
B 39 a	3(0,9$MnCO_3$, 0,1Fe-Oxalat)Al_2O_3·$3H_2O$ –$3SiO_2$·H_2O-Gemisch	15–20	450	400	221	95 +Cord	1–8	○, selt. {110}	11,644	1,754
A 47 b	3(0,9$MnCO_3$, 0,1Fe-Oxalat)Al_2O_3·$3H_2O$ –$3SiO_2$·H_2O-Gemisch	15–20	500	800	199	70	2–4	○	11,623	
A 29 a	3(0,9$MnCO_3$, 0,1Fe-Oxalat)Al_2O_3·$3H_2O$ –$3SiO_2$·H_2O	15–20	550	800	246	60	3–6	○	11,626	1,769
B 16 b	3(0,9$MnCO_3$, 0,1Fe-Oxalat)Al_2O_3·$3H_2O$ –$3SiO_2$·H_2O	20–25	600	700	125	60 +Kn+Cum+ Cord	2–25	○, {211}, {111}	11,622	1,800
B 20 a	3(0,9$MnCO_3$, 0,1Fe-Oxalat)Al_2O_3·$3H_2O$ - $3SiO_2$·H_2O	15–20	600	250	136	30	2–4	○	11,621	1,786
B 22 b	3(0,9$MnCO_3$, 0,1Fe-Oxalat)Al_2O_3·$3H_2O$ - $3SiO_2$·H_2O	15–20	600	*50*	395	0 +Kn+Cord+?				

B 14 a	3(0,9$MnCO_3$, 0,1Fe-Oxalat)$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ - $3SiO_2 \cdot H_2O$	15–20	650	1000	435	90	6–12	○, {211}	11,618	1,808
A 57	3(0,9$MnCO_3$, 0,1Fe-Oxalat)$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ –$3SiO_2 \cdot H_2O$	20–25	650	1100	144	90	12–20	{211}	11,616	1,807
B 21 a	3(0,9$MnCO_3$, 0,1Fe-Oxalat)$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ –$3SiO_2 \cdot H_2O$	15–20	700	200	175	70 + Cord + Spin	6–18	○, {111}, {211}	11,617	1,809
B 33 b	3(0,8$MnCO_3$, 0,2Fe–Oxalat)$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$–$3SiO_2 \cdot H_2O$-Gemisch	15–20	420	300	336	0 + Cord + Ka + Q + ?				
A 47 c	3(0,8$MnCO_3$, 0,2Fe-Oxalat)$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$–$3SiO_2 \cdot H_2O$-Gemisch	15–20	500	800	199	50	2–4	○ → {110}	11,624	1,776
B 34 a	3(0,8$MnCO_3$, 0,2Fe-Oxalat)$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$–$3SiO_2 \cdot H_2O$-Gemisch	15–20	550	300	336	30	1–3	{h11}	11,636	1,763
A 46 b	3(0,8$MnCO_3$, 0,2Fe-Oxalat)$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$–$3SiO_2 \cdot H_2O$-Gemisch	15–20	600	1100	168	80 + Cord + Q + Kn	1–3	○	11,621	1,793
A 54 c	3(0,8$MnCO_3$, 0,2Fe-Oxalat)Al_2O_3, $3SiO_2$	1–5	600	850	173	80	~1		11,623	
B 25 b	3(0,7$MnCO_3$, 0,3Fe-Oxalat)$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, $3SiO_2 \cdot H_2O$	25–30	480	*100*	340	—				
A 50 a	3(0,7$MnCO_3$, 0,3Fe-Oxalat)$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$–$3SiO_2 \cdot H_2O$-Gemisch	15–20	500	650	143	10	1–2		11,623	
A 29 b	3(0,7$MnCO_3$, 0,3Fe-Oxalat)$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, $3SiO_2 \cdot H_2O$	15–20	550	800	246	20 + Cord + ?	3–5(10)	○	11,604	1,799

Table 5 (*contd.*)

Versuch Nr.	Ausgangssubstanz, Gemenge von:	Gew.% H_2O im Reaktionsraum	Temperatur (°C)	Druck (atm)	Versuchsdauer (Stunden)	Ausbeute an Granat nach (Vol. %), weitere Produkte	ϕ der Spess. Kriställchen (μ)	Kristalltracht und Habitus	Gitterkonstante a_0 (Å)	Lichtbrechung (n_D)
A 37 c	3(0,7$MnCO_3$, 0,3Fe-Oxalat)$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, $3SiO_2 \cdot H_2O$	20–25	600	1500	268	30 +Cord+Cum+Kn	1–3	○ → {110}		
B 16 a	3(0,7$MnCO_3$, 0,3Fe-Oxalat)$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, $3SiO_2 \cdot H_2O$	20–25	600	600	125	40 +Cord+Cum+Q	3–25	{111}, {211}	11,609	1,804
A 60 c	3(0,7$MnCO_3$, 0,3Fe-Oxalat)$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$–$3SiO_2 \cdot H_2O$-Gemisch	15–20	650	1000	144	95	4–8	{110}	11,601	1,817
A 27 a	3(0,7$MnCO_3$, 0,3Fe-Oxalat)$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$–$3SiO_2 \cdot H_2O$-Gemisch	15–20	650	1050	440	90	10–30	{110}, {110} {h11}	11,608	1,810
A 56	3(0,7$MnCO_3$, 0,3Fe-Oxalat)$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$–$3SiO_2 \cdot H_2O$-Gemisch	20–25	700	1000	170	90	12–20	{211}	11,603	1,814
B 23 b	3(0,7$MnCO_3$, 0,3Fe-Oxalat)$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, $3SiO_2 \cdot H_2O$	15–20	700	100	168	90	<1		11,604	
B 43 a	3(0,6$MnCO_3$, 0·4Fe-Oxalat)$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$–$3SiO_2 \cdot H_2O$-Gemisch		550	280	125	Spuren +Cord+Cum +Kn?	—			
A 45 b	3(0,6$MnCO_3$, 0,4Fe-Oxalat)$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$–$3SiO_2 \cdot H_2O$-Gemisch	15–20	600	950	172	80 +Cord	<1		11,596	
A 46 c	3(0,6$MnCO_3$, 0,4Fe-Oxalat)$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$–$3SiO_2 \cdot H_2O$-Gemisch	15–20	600	1100	168	80 +Cord	1–3(10)	○ → {110}	11,594	1,793

A 39 b	3(0,5$MnCO_3$, 0,5Fe-Oxalat)$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$–$3SiO_2 \cdot H_2O$-Gemisch	15–20	450	1000	269	0				
A 36 b	3(0,5$MnCO_3$, 0,5Fe-Oxalat)$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, $3SiO_2 \cdot H_2O$	15–20	480	1000	340	0 +Cord +Kn				
A 28 b	3(0,5$MnCO_3$, 0,5Fe-Oxalat)$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, $3SiO_2 \cdot H_2O$	20–25	500	950	168	<1 +Cord +Q +Kn		○ → {h11}		1,785
A 54 a	3(0,5$MnCO_3$, 0,5Fe-Oxalat)Al_2O_3, $3SiO_2$	5–10	600	850	173	60	3–6	{111}, → {111}	11,614	1,809
A 54 b	3(0,5$MnCO_3$, 0,2Fe-Oxalat, 0,3FeO) $Al_2O_3 \cdot 3Si_2O$	1–5	600	850	173	40	3–6	{111}, → {111}	11,601	
A 32 a	3(0,5$MnCO_3$, 0,2Fe-Oxalat, 0,3FeO) $Al_2O_3 \cdot 3H_2O \cdot 3SiO_2 \cdot H_2O$	15–20	650	1000	223	40 +Cord +Spin	8–20	{111}, ○	11,603	1,812
A 33 b	3(0,5$MnCO_3$, 0,2Fe-Oxalat, 0,3FeO)$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$–$3SiO_2 \cdot H_2O$-Gemisch	15–20	650	1000	223	70 +Cord +Spin	(6)10–25	{110}	11,587	1,821
B 14 b	3(0,5$MnCO_3$, 0,5Fe-Oxalat)$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, $3SiO_2 \cdot H_2O$	15–20	650	1000	435	80	8–20	{110}	11,585	1,818
A 52 b	3(0,4$MnCO_3$, 0,6Fe-Oxalat)$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$–$3SiO_2 \cdot H_2O$-Gemisch	15–20	600	960	149	30 +Cord +Cum	2–4(5)	{110}	11,597	1,818
A 53 a	3(0,4$MnCO_3$, 0,6Fe-Oxalat)γ-$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$–$3SiO_2 \cdot H_2O$–Gemisch	15–20	650	1050	336	80	3–5(10)	{110}	11,591	1,812
A 59 a	3(0,4$MnCO_3$, 0,6Fe-Oxalat)$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, $3SiO_2 \cdot H_2O$	20–25	650	900	124	60	6–12(15)	{110}	11,588–11,592* (durch Zonarbau)	1,817

Table 5 (*contd.*)

Versuch Nr.	Ausgangssubstanz. Gemenge von:	Gew.% H_2O im Reaktionsraum	Temperatur (°C)	Druck (atm)	Versuchsdauer (Stunden)	Ausbeute an Granat nach (Vol. %), weitere Produkte	ϕ der Spess. Kriställchen (μ)	Kristalltracht und Habitus	Gitterkonstante a_0 (Å)	Lichtbrechung (n_D)
A 59 b	3(0,4$MnCO_3$, 0,6Fe-Oxalat)Al_2O_3·3SiO_2	1–5	650	900	124	60 +Cord+Spin	6–8	{110}	11,587	1,823
A 59 c	3(0,4$MnCO_3$, 0,6Fe-Oxalat)Al_2O_3·3H_2O–3SiO_2·H_2O-Gemisch	15–20	650	900	124	90	3–5(10)	{110}	11,581	1,815
A 41 b	3(0,3$MnCO_3$, 0,7Fe-Oxalat)Al_2O_3·3H_2O–3SiO_2·H_2O-Gemisch	15–20	700	900	148	60 +Cord+Q	2–15	{110}	11,566–11,582* 11,574	1,823
B 15 a	3(0,3$MnCO_3$, 0,7Fe-Oxalat)Al_2O_3·3H_2O 3SiO_2·H_2O	20–25	700	650	318	30 +Cord+Spin	9–30	{h11}	11,583–11,592* (11,587)	1,823
B 48	3(0,3$MnCO_3$, 0,7Fe-Oxalat)Al_2O_3·3H_2O–3SiO_2·H_2O-Gemisch	20–25	700	250	123	50	2–6	○	11,590	
B 35 a	3(0,2$MnCO_3$, 0,8Fe-Oxalat)Al_2O_3·3H_2O–3SiO_2·H_2O-Gemisch	20–25	650	300	267	20	1–2	{h11}	11,590	—
A 41 c	3(0,2$MnCO_3$, 0,8Fe-Oxalat)Al_2O_3·3H_2O–3SiO_2·H_2O-Gemisch	20–25	700	900	148	30 +Cord+Spin	3–15	{110}	11,580	1,823
B 28 b	3(0,2$MnCO_3$, 0,8Fe-Oxalat)Al_2O_3·3H_2O–3SiO_2·H_2O-Gemisch	20–25	750	400	74	50	2–4	{110}	11,574	1,818
B 37 b	3(0,2$MnCO_3$, 0,8Fe-Oxalat)Al_2O_3·3H_2O–3SiO_2·H_2O-Gemisch	20–25	800	400	34	70 +Cord+Spin	1–3(5)	{110}	11,569–11,582* (11,575)	1,814

B 31 b	3(0,1$MnCO_3$, 0,9Fe-Oxalat)$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$–$3SiO_2 \cdot H_2O$-Gemisch	20–25	700	300	142	0				
B 36 a	3(0,1$MnCO_3$, 0,9Fe-Oxalat)$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$–$3SiO_2 \cdot H_2O$-Gemisch	20–25	750	250	101	0 +Cord +Spin (+Q)				
B 37 a	3(0,1$MnCO_3$, 0,9Fe-Oxalat)$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$–$3SiO_2 \cdot H_2O$-Gemisch	20–25	800	400	34	ca 2 +Cord(+Q)+Spin				
B 31 a	3(0,05$MnCO_3$, 0,95Fe-Oxalat)$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$–$3SiO_2 \cdot H_2O$-Gemisch	20–25	700	300	142	0				
B 53 c	3(0,05$MnCO_3$, 0,95Fe-Oxalat)$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$–$3SiO_2 \cdot H_2O$-Gemisch	20–25	800	300	77	0 +Cord+Spin(+Q)				

* Linienverbreiterung im Röntgendiagramm durch Zonarbau der Kriställchen. Mittelwerte (in Klammern) wurden in Fig. 11 verwendet.
Produkte: Cord, Mn-Fe-Cordierit (bzw.-Indialith); Cum, Mn-Fe-Cummingtonit; Ka, Kaolinit; Kn, Knebelit; Q, Quarz; Spin, Mn-Fe-Spinell.

Der isotherm erzielte Einbau an Almandinkomponente im Syntheseprodukt richtete sich dabei keinesfalls *streng* nach dem Mn^{2+}/Fe^{2+}-Verhältnis im ausgehenden Gemisch. Vielmehr schien der Eintritt der Spessartinkomponente jeweils relativ begünstigt. Die Kurve der unteren Bildungsgrenze von Granat für verschiedene Mn^{2+}/Fe^{2+}-Verhältnisse in der Ausgangssubstanz nach Abb. 12 darf deshalb auch im ausgezogenen Gebiet der Kurve ($Mn_{90}Fe_{10}$–$Mn_{40-30}Fe_{60-70}$) nur *annähernd* auf eine entsprechende Alm/Spess-Zusammensetzung des binären

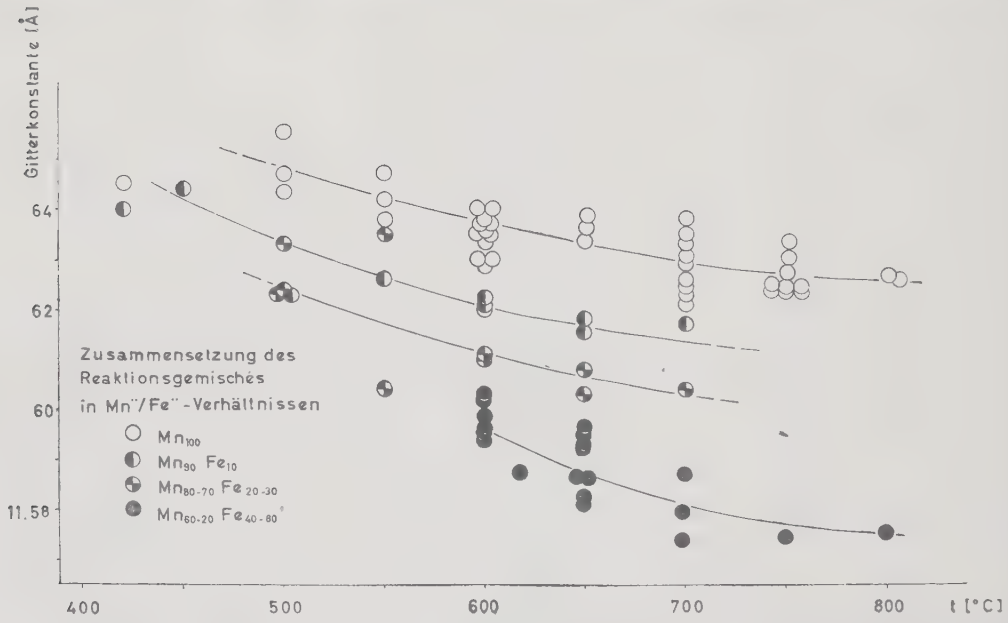


Abb. 11. Spessartin(Hydrospessartin)-Almandin–Mischgranate. Abhängigkeit der Grösse der Gitterkonstanten (a_0) von der Bildungstemperatur (°C) des Granats für verschiedene Mn^{2+}/Fe^{2+}-Verhältnisse der Ausgangssubstanz.

Mischkristalls bezogen werden. Im isochemischen Schnitt verkleinerte sich allerdings diese Abweichung mit Erhöhung der Reaktionstemperatur zusehends.

Eine grössere Aufnahmefähigkeit an Almandinkomponente im synthetisierten Spessartin-Almandin-Mischkristall, als sie dem Verhältnis Alm_{60-70} $Spess_{40-30}$ entspricht, liess sich unter den hier zur Verfügung stehenden Bedingungen selbst bei Temperaturen bis zu 800°C auch aus Ausgangszusammensetzungen zwischen $Mn_{20}Fe_{80}$–$Mn_{05}Fe_{95}$ nicht erreichen. Die unterbrochen gezeichnete Kurve von Abb. 12 in dem Gebiet höchster Fe-Gehalte kann deshalb nicht auf entsprechend hohe Alm-Gehalte des Syntheseproduktes bezogen werden.

Es ist anzunehmen, dass im Temperaturgebiet oberhalb des ausgezogenen Teiles der Kurve in Abb. 12 die jeweiligen Spess-Alm-Kristalle im System $(Mn,Fe)O$–Al_2O_3–SiO_2–H_2O bei H_2O-Überschuss ein stabiles Existenzfeld besitzen. Dafür spricht, dass es nicht gelang, innerhalb dieses Temperaturfeldes eine Zerfallsreaktion an den Granatkriställchen einzuleiten, während durch eine nachträgliche, mehrwöchige Behandlung der beiden Syntheseprodukte A 56 (Bildungstemperatur t = 700°C, Zusammensetzung $Spess_{69}Alm_{31}$) und B 14 b

(Bildungstemperatur $t = 650°C$, Zusammensetzung $Spess_{54}Alm_{46}$) bei Temperaturen von $t = 400°C$ bzw. 420°C und einem Druck $p_{H_2O} = 1000$ atm in beiden Fällen eine leichte Aufspaltung der Röntgenreflexe nachgewiesen werden konnte. Bereits dieser qualitative Befund erlaubt uns die Annahme, dass die in Abb. 12 eingezeichnete *untere* Temperaturgrenze der aufgeführten Spess-Alm-Mischreihe wohl in ihrem wesentlichen Verlauf einer Stabilitätsgrenze entspricht, wenn auch—ebenso wie im Falle der reinen Spessartinkomponente—infolge einer ausserordentlich träge verlaufenden Zerfallsreaktion bei der zur Verfügung stehenden Behandlungsdauer die Zerfallsprodukte noch nicht identifizierbar waren.

Die *oberen* Zerfallstemperaturen der verschiedenen Mischglieder der synthetisierten Spessartin-Almandingranate lagen in allen Fällen höher als $t = 800°C$. Für einen dahingehenden Befund reichte hier jedoch die Leistungsfähigkeit der Versuchsanlage nicht aus.

Die verwendeten hydrostatischen Drucke für die synthetisierten Mischkristalle Spess-Alm lagen wiederum zwischen 50 und 1500 atm. Durch Beteiligung von Karbonaten und Oxalaten als Reaktionspartner war am Gesamtdruck neben H_2O-Druck (p_{H_2O}) auch der Gasdruck des freiwerdenden CO_2 (bzw. auch von CO im Falle von Oxalaten) ($p_{(CO_2(CO))}$) enthalten. Einige mehr orientierende Versuche unter Argongasdruck in inerter Atmosphäre verliefen hier ebenso ergebnislos.

Auch bei dieser Versuchsreihe beeinflussten relativ niedrige Drucke *unter* 200 atm Ausbeute und insbesondere das Wachstum der Kriställchen ungünstig bis zu völligem Aussetzen einer solchen Reaktion. So erbrachte z.B. Versuch B 22 b mit 600°C/50 atm und einer Versuchsdauer von 395 Stunden keine Granatbildung. Es war an dessen Stelle Mn Cordierit + Tephroit (beide etwas Fe^{2+}-haltig) gebildet worden.

Als Wachstumsformen traten bei den Fe^{2+}-reicheren Mischkristallen fast nur idioblastische Kriställchen im wesentlichen mit ϕ zwischen 1–30 μ auf. Es wurden neben {110} und {h11} seltener auch Synthesesprodukte mit {111} gewonnen. Auch zwei verschiedene Trachten wie {211} neben {111} konnten nebeneinander in einzelnen Syntheseprodukten festgestellt werden. In manchen Fällen fanden sich auch kombinierte Trachtausbildungen. Kugelförmige Wachstumsformen waren indessen hier kaum zu beobachten.

Die im Einzelfall zu erwartende Tracht konnte nicht mit Sicherheit vorausgesagt werden. Es konnte auch nicht angegeben werden, welche von den beobachteten Trachten unter den gegebenen Bedingungen der jeweiligen Gleichgewichtsform entsprach. Am häufigsten trat {110} auf, während der Befund an natürlichen spessartinbetonten Granaten eher eine grössere Verbreitung von {h11} wie {211} oder der Kombination {211} {110} ergibt. Die in den vorliegenden Experimenten wiederholt aufgetretene Kristalltracht {111} wurde in der Natur an solchen Granaten bisher nur ausserordentlich selten beobachtet.

Die synthetisierten binären Granate der Reihe Spess-Alm besassen u.d.M. je nach dem Anteil der Almandinkomponente blassgelbliche, grünlich bis honiggelbliche Absorptionsfarben, während bei reinem Spessartin als Syntheseprodukt kaum eine wahrnehmbare Absorption festzustellen war.

Die Gitterkonstanten der vorliegenden Mischreihe lagen zwischen $a_0 = 11{,}644$

($\pm$ 0,004) Å aus Ausgangssubstanz mit Mn_9Fe_1 (Temp. 450°C/400 atm Druck) und $a_0 = 11{,}566$ ($\pm$ 0,004) Å* aus Ausgangssubstanz mit Mn_3Fe_7 (Temp. 700°C/900 atm Druck) (Tabelle 5). Dabei wiesen die Grössen der ermittelten Gitterkonstanten neben einer Abhängigkeit vom Mn^{2+}/Fe^{2+}-Verhältnis im synthetisierten Granat wiederum eine solche, mit allerdings entgegengesetzt gerichteter Wirkung, von der Höhe des jeweiligen "H_2O"-Einbaus als Hydrogranatkomponente auf.

Die durch Zunahme der Almandinkomponente im binären Mischkristall erfolgte Verringerung der Gitterkonstante wird mit Eintritt von Hydrogranatkomponente unter Aufweitung des Gitters teilweise kompensiert. Dieser sich überlagernde Befund erschwert naturgemäss eine genaue Bestimmung des Almandingehaltes im Syntheseprodukt aus Gitterkonstante und Lichtbrechung, und zwar umso mehr, je niedriger die jeweilige Bildungstemperatur des Syntheseproduktes gewählt worden war (Abb. 11). Aus dieser Darstellung ist aus der Grösse der Gitterkonstanten ausserdem zu ersehen, dass eine Änderung des Mn^{2+}/Fe^{2+}-Verhältnisses in der Ausgangssubstanz zugunsten von Fe^{2+} im wesentlichen auch zu höherem Almandineinbau im binären Spess-Alm-Granat geführt hatte.

Zur Überprüfung des quantitativen Befundes wurden einzelne chemische Bestimmungen durchgeführt, wobei von Versuchsansätzen mit grösseren Substanzmengen ausgegangen worden war. Durch mechanische Phasenalyse mit Hilfe der Zentrifuge erfolgte eine relativ saubere Trennung des Granats von anderen Bestandteilen des Versuchs. Die vom Chemischen Laboratorium Fresenius, Wiesbaden analysierten binären Alm/Spess-Granate (Vers. Nr. B 14 b, A 56, A 33 b, Tabelle 6) ergaben Zusammensetzungen von $Alm_{46}Spess_{54}$, $Alm_{31}Spess_{69}$ und $Alm_{41}Spess_{44}$ (Skiag. + Cald.)$_{15}$.† Für dieselben Granate waren als Gitterkonstanten $a_0 = 11{,}585$, 11,603, 11,587 und als Lichtbrechungsquotienten (in derselben Reihenfolge) $n_D = 1{,}818$, 1,814, 1,821 bestimmt worden.

Aus der Grössenordnung der am niedrigsten befundenen Gitterkonstanten mit $a_0 = 11{,}566 \pm 0{,}004$ (Vers. A 41 b, Bildungstemperatur des betr. Granats 700°C) und $a_0 = 11{,}569 \pm 0{,}004$ (Vers. B 37 b, Bildungstemperatur 800°C) lassen sich nach einem Diagramm von Sriramadas (1957) Almandingehalte im binären Syntheseprodukt bis zu den Verhältnissen $Alm_{60}Spess_{40}$ bzw. $Alm_{55}Spess_{45}$ im Höchstfalle ablesen. Der Lichtbrechungsquotient für den erstgenannten Granat mit $n_D = 1{,}823 \pm 0{,}004$ würde sogar ein Verhältnis bis zu $Alm_{75}Spess_{25}$ anzeigen. In Ermangelung einer ausreichenden Menge Kriställchen für eine chemische Bestimmung können wir in Korrespondenz mit den oben mitgeteilten Erfahrungen in den binären Almandin-Spessartin-Granaten A 41 b und B 37 b eine Beteiligung von 60 bis 70% Almandin im Mischkristall höchstenfalls annehmen.

* Bei höheren Almandingehalten machte sich zuweilen (insbes. bei A 59 a, A 41 b, B 15 a, B 37 b in Tabelle 5) eine merkliche Linienverbreiterung der Reflexe im Röntgendiagramm bemerkbar. Diese Verbreiterung wird durch einen geringen Zonarbau mit etwas wechselnden Almandingehalten der Granatkriställchen erklärt. Die Brechzahlen (n_D) entsprechen indessen im wesentlichen jeweils nur der Zusammensetzung der Randzone der Kriställchen. Gelegentliche geringe Diskrepanzen zwischen der Höhe der Gitterkonstanten und der gefundenen Brechzahlen dürften in den meisten Fällen hierin eine Erklärung finden.

† Vermutlich ist die Beteiligung von Skiagit- bzw. Calderitkomponente wesentlich geringer anzusetzen. Der sich aus der chemischen Analyse ergebende Betrag von 3,78% Fe_2O_3 geht sicherlich zu einem Teil auf die in den vorliegenden Granatkriställchen etwas reichlicher vorhandenen Einschlüsse von Fe_3O_4 zurück.

Tabelle 6. Zur Synthese binärer Mischglieder der Reihe Almandin- Spessartin: chemischer Befund und diagnostisch verwertbare Konstanten

Versuch Nr.	B 14 b	A 56	A 33 b
Bildungsbedingungen	650°C/1000 atm	700°C/1000 atm	650°C/1000 atm
Fe^{2+}/Mn^{2+} in der Ausgangssubstanz	50/50	30/70	50/50
Gitterkonstante (a_0)	11,585 ± 0,005	11,603 ± 0,003	11,585 ± 0,003
Brechungsquotient (n_D)	1,818 ± 0,005	1,814 ± 0,005	1,821 ± 0,005
FeO in Gew.%	16,5	11,5	FeO : 15,6 MnO : 16,5 "Gesamteisen"(Fe): 14,7 Fe_2O_3(berechnet) : 3,7
MnO in Gew.%	19,3	25,3	
Fe^{2+}/Mn^{2+} (Alm/Spess)	45,8/54,2	31,0/69,0	$Fe^{2+}/Mn^{3+}/Fe^{3+}$...40,5 / 44,0 / 15,4* Alm 40,5/Spess 44,0/Skiagit + Calderit 15,4

* Bei angenommener Beteiligung von Skiagit: Calderit = 1:1 als $(Mn_{1,5}Fe_{1,5})\ Fe_2^{3+}[Si_3O_{12}]$.

Granatsynthesen mit grösseren Almandingehalten als ein noch immer relativ "spessartin*reicher* Almandingranat" (Alm_{60-70}) konnten unter den vorliegenden Bedingungen trotz zahlreicher Bemühungen in keinem Falle zur Bildung gebracht werden. Eine Temperaturerhöhung über 800°C hinaus dürfte unter den hier verifizierten H_2O-Drucken bis 1500 atm den Einbau von Almandin kaum noch wesentlich begünstigen, wenn man bedenkt, dass die von Yoder (1955 a, b) in dem veröffentlichten Diagramm angenommene Gleichgewichtskurve Almandin $\rightleftharpoons$ Herzynit + Fe-Cordierit + Fayalit unter Druckbedingungen bis zu 1500 atm bereits das Temperaturgebiet zwischen 780 und 820°C durchschneidet. Für die vorliegende Synthese binärer Almandin-Spessartin-Mischkristalle unter Bedingungen von 800°C/400 atm, z.B. aus B 37 b, wird—nicht zuletzt wegen der erlangten relativ grossen Ausbeute—noch immer eine Bildung im stabilen Felde angenommen.

Die Nebenprodukte

Aus einem Granatchemismus mit Mn^{2+}/Fe^{2+}-Verhältnissen zwischen Mn_9Fe_1–Mn_2Fe_8 waren oberhalb der unteren Bildungsgrenze von Spess-Alm-Granat (Abb. 12) bei allen hier angewendeten H_2O-Drucken *neben* Granat nach Tabelle 5 im wesentlichen die folgenden Phasenkombinationen festgestellt worden: (Mn-Fe)-Cordierit (bzw.-Indialith) ± Knebelit ± Mn-Fe-Cummingtonit ± Quarz oder (Mn–Fe)-Cordierit + (Mn–Fe)-Spinell.

Bemerkenswert ist, dass das Mn^{2+}/Fe^{2+}-Verhältnis in der Ausgangssubstanz durch den relativ bevorzugten Einbau der Spessartinkomponente im Spess-Alm-Mischkristall einerseits und durch einen stets bevorzugten Einbau der Fe-Cordieritkomponente im Cordieritmischkristall andererseits, in keinem Falle in das Syntheseprodukt übernommen worden war. Es wäre zu erwarten, dass ein spessartinbetonter Granat neben einem relativ Fe^{2+}-reicheren Cordierit stabil bestehen kann.

Schliesslich waren aus einem Granatchemismus mit $Mn_{10}Fe_{90}$–$Mn_{05}Fe_{95}$ ohne jede Granatbildung stets nur die folgenden Phasenkombinationen zwischen Temperaturen von t = 700–800°C beobachtet worden: (Mn)-Fe-Cordierit + Hercynit (±Quarz).

(b) *Versuche zur Synthese von Spessartin-Pyrop-Mischkristallen*

Entsprechend dem Befund an den natürlichen Pyralspitgranaten musste eine nur beschränkte Aufnahmefähigkeit mit einer anschliessenden, sehr ausgedehnten Mischungslücke erwartet werden (Abb. 10). Die Aufnahmefähigkeit des Spessartinkristalls an Pyropkomponente erreichte im Experiment mit etwa 15 Mol.% ($Spess_{85}Pyr_{15}$) sogar ein wenig mehr, als in den natürlichen, spessartinbetonten Pyralspitgranaten seither gefunden worden ist.

Den vorher beschriebenen Reaktionsgemischen (von ausschliesslich Granatzusammensetzung) wurde Mg^{2+} am vorteilhaftesten als MgF_2 zur Verfügung gestellt (Tabelle 7). Mit Mn^{2+}/Mg^{2+}-Verhältnissen zwischen $Mn_{90}Mg_{10} \rightarrow Mn_{30}Mg_{70}$ befanden wir uns im Gebiet einer Granatreaktion, mit einem noch Mg-reicheren Verhältnis unter den hier verifizierten p/t Bedingungen bereits ausserhalb einer solchen.

Anstelle von Granat hatte sich in letzterem Falle über den ganzen Temperaturbereich hinweg als dominierende Phase Mn-haltiger Cordierit in Kombination mit anderen, im wesentlichen aus dem System MgO–Al_2O_3–SiO_2–H_2O her bekannten Verbindungen gebildet. Wir sind uns jedoch gerade bei diesen Reaktionsgemischen durch die Art der Phasenkombination nicht ganz sicher, ob sich ein Gleichgewicht in allen Fällen völlig eingestellt hatte.

Der Eintritt von Pyropkomponente in den jeweils erzielten, binären Pyrop-Spessartin-Mischkristallen lag stets merklich unter dem Mg^{2+}/Mn^{2+}-Verhältnis des zur Verfügung gestellten Reaktionsgemisches. So erbrachte Versuch A 58 mit einem ausgehenden Mg^{2+}/Mn^{2+}-Verhältnis von 10/90 (600°C/1500 atm H_2O-Druck) nach der chemisch-analytischen Bestimmung von 1,5 Gew.% MgO und 41,9 Gew.% MnO einen Mischkristall mit nur rund 6 Mol.% Pyropkomponente (Tabelle 8), Versuch B 49 mit einem Verhältnis von 30/70 (bei 700°C/300 atm) nach dem chemischen Befund mit 2,3 Gew.% MgO und 36,5 Gew.% MnO einen solchen mit nur etwa 10 Mol.% Pyropkomponente. Diese schwach pyrophaltigen Spessartinkriställchen wiesen Gitterkonstanten $a_0 = 11{,}636$ (A 58) und 11,623 (B 49) auf, so dass der geringste hier erhaltene Wert $a_0 = 11{,}614 \pm 0{,}003$ (B 36 b u. A 31 a, A 38 a, Tabelle 7) auf eine Zusammensetzung $Pyr_{15}Spess_{85}$, günstigenfalls sogar $Pyr_{20}Spess_{80}$, hinweisen dürfte.* Die nur bescheidene Pyropaufnahme in den binären Mischkristallen Spessartin-Pyrop kommt auch in dem Diagramm, Abb. 13, eindringlich zum Ausdruck, insbesondere im Vergleich mit Abb. 11. Die hier für zahlreiche Mischgranate aus den verschiedensten Mn^{2+}/Mg^{2+}-Verhältnissen der Ausgangssubstanz erhaltenen Gitterkonstanten distanzieren sich in ihren Grössen für die gleichen Bildungstemperaturen kaum deutlich voneinander, bisweilen nicht einmal von ihrer Bezugsbasis, den Werten der reinen Spessartinkriställchen. Ausreichende Unterscheidungsmerkmale erbrachten im vorliegenden Falle lediglich die empfindlicher reagierenden Brechungsquotienten (Abb. 9).

Die *untere* Temperaturgrenze einer Granatbildung erhöhte sich auch hier wiederum zusehends mit der Änderung des Mn^{2+}/Mg^{2+}-Verhältnisses in der Ausgangssubstanz zugunsten von Mg^{2+}:

Ausgangssubstanz	Untere Bildungsgrenze
Mn_9Mg_1	400–390°C
Mn_8Mg_2	450–420
Mn_7Mg_3	480
Mn_5Mg_5	550
Mn_4Mg_6	650
Mn_3Mg_7	700

Dieser Befund gestattete eine zunächst nicht erwartete Feststellung: die *untere* Bildungsgrenze eines schwach pyrophaltigen Spessartins aus einem Reaktionsgemisch mit $Mn^{+2}{}_9/Mg^{+2}{}_1$ lag mit einer Temperatur von 400–390°C um 10–20°C *niedriger* als diejenige der reinen Spessartinkomponente oder eines schwach *almandin*haltigen Spessartins aus einem Reaktionsgemisch mit $Mn^{+2}{}_9/Fe^{+2}{}_1$. Eine kristallchemisch im einzelnen noch nicht übersehbare Rolle des Mg^{2+} bei einer geringen Beteiligung im Reaktionsgemisch als Stabilisator für das Granatgitter darf hierin angezeigt sein.

* Nach dem Diagramm von Sriramadas würden die hier ermittelten Gitterkonstanten für den bestimmten Chemismus etwas zu hoch sein. Diese Abweichungen können nur bis zu einem gewissen Grade eine Erklärung durch einen geringfügigen Einbau an Hydrogranatkomponente im Syntheseprodukt finden. Der verbleibenden Möglichkeit eines geringfügigen Einbaues von Blythitkomponente mit (Mn^{3+} für Al^{3+}), die ebenso eine gewisse Aufweitung des Gitters bewirken könnte, war nicht nachgegangen worden.

Tabelle 7. Syntheseversuche zur Aufnahme von Pyropkomponente im Spessartin

Versuch Nr.	Ausgangssubstanz, Gemenge von:	Gew. % H_2O im Reaktionsraum	Temperatur (°C)	Druck (atm)	Versuchsdauer (Stunden)	Ausbeute an Granat nach Vol. %, weitere Produkte	ϕ der Granatkriställchen (μ)	Tracht u. Habitus	Gitterkonstante a_0 (Å)	Lichtbrechung (n_D)
B 46 c	$3(0{,}9MnCO_3, 0{,}1MgF_2)$ $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$–$3SiO_2 \cdot H_2O$-Gemisch	10–15	400	300	353	50 +Cord +Ka +Rch	3–6	○	11,643	1,728
B 42 c	$3(0{,}9MnCO_3, 0{,}1MgF_2)$ $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$–$3SiO_2 \cdot H_2O$-Gemisch	10–15	420	300	193	50	2–3	○	11,642	1,731
B 39 b	$3(0{,}9MnCO_3, 0{,}1MgF_2)$ $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$–$3SiO_2 \cdot H_2O$-Gemisch	10–15	450	300	221	80 +Cord	2–3	○	11,640	1,734
A 58	$3(0{,}9MnCO_3, 0{,}1MgF_2)$ $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$–$3SiO_2 \cdot H_2O$-Gemisch	10–15	600	1500	200	60	6–12	○, Durchwachsungen u. → {111}	11,637	1,756
A 33 a	$3(0{,}9MnCO_3, 0{,}1MgF_2)$ $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, $3SiO_2 \cdot H_2O$-Gemisch	15–20	650	1000	223	60 +Cord +Spin	6–10(15)	○ → {h11}	11,627	1,765
B 38 c	$3(0{,}8MnCO_3, 0{,}2MgF_2)$ $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$–$3SiO \cdot {}_2H_2O$-Gemisch	15–20	500	220	300	50 +Cord	1–3	○ → {211}	11,634	1,706–1,720
A 38 a	$3(0{,}8MnCO_3, 0{,}2MgF_2)$ $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, $3SiO_2 \cdot H_2O$-Gemisch	10–15	700	800	148	60	3–6	{110}	11,614	1,760–1,773 (1,766)
A 35 a	$3(0{,}8MnCO_3, 0{,}2MgF_2)$ $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, $3SiO_2 \cdot H_2O$-Gemisch	10–15	700	1000	408	80 +Cord	<1		11,618	
A 31 a	$3(0{,}7MnCO_3, 0{,}3MgF_2)$ $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$–$3SiO_2 \cdot H_2O$-Gemisch	15–20	650	1000	217	60 +Cord +Chlorit +Anthophyllit	5–15(20)	○, {h11}	11,614	1,794

B 49	3(0,7$MnCO_3$, 0,3MgF_2) $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$–3($SiO_2 \cdot H_2O$)-$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$–3$SiO_2 \cdot H_2O$-Gemisch	5–10	700	300	192	80	6–15(20)	○ → {211}	11,623	1,754
B 40 b	3(0,6$MnCO_3$, 0,4MgF_2) $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$–3$SiO_2 \cdot H_2O$-Gemisch	15–20	550	400	123	50 + Cord	1–2		11,634	1,748
A 53 b	3(0,6$MnCO_3$, 0,4MgF_2) $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$–3$SiO_2 \cdot H_2O$-Gemisch	15 20	650	1040	336	50	1–2		11,629	1,739
A 35 b	3(0,25$MnCO_3$, 0,25Mn–Oxalat, 0,5MgF_2)$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$–3$SiO_2 \cdot H_2O$-Gemisch	15 20	700	1000	408	60	<1		11,621	—
B 36 b	3(0,5$MnCO_3$, 0,5MgF_2) $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$–3$SiO_2 \cdot H_2O$-Gemisch	15 20	750	250	101	40 +Cord	<1		11,614	—
B 35 c	3(0,4$MnCO_3$, 0,6MgF_2) $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$–3$SiO_2 \cdot H_2O$-Gemisch	15–20	650	300	267	10	<1		11,632	—
A 31 b	3(0,3$MnCO_3$, 0,7Mg–Oxalat)$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$–3$SiO_2 \cdot H_2O$-Gemisch	20 25	650	1000	217	0 +Cord + Anthophyllit				
B 47 c	3(0,3$MnCO_3$, 0,7MgF_2) $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$–3$SiO_2 \cdot H_2O$-Gemisch	15–20	700	250	48	5 +Cord	<1		11,633	—

Die *obere* Bildungsgrenze (Zerfallsgrenze) war mit einer Temperatur von 800°C auch unter niedrigen H_2O-Drucken für die vorliegenden, relativ schwach pyrophaltigen Spessartinkriställchen nicht erreicht worden.

Auch die Syntheseprodukte der binären Reihe Spessartin-Pyrop wiesen wie die übrigen hier dargestellten Granate unter Bildungstemperaturen von weniger als 700°C nicht zu übersehende Wassergehalte auf (A 58, B 49, Tab. 3). Dieser Gehalt an Hydrogranatkomponente ging wiederum mit steigender Bildungstemperatur

Tabelle 8. Zur Synthese von Spessartin unter Aufnahme von Pyropkomponente: Chemischer Befund und diagnostisch verwertbare Konstanten

Vers. Nr.	A58	B49
Bildungsbedingungen	600°C/1500 atm	700°C/300 atm
Mg^{2+}/Mn^{2+} in der Ausgangssubstanz	10/90	30/70
Gitterkonstante (a_0)	11,637 ± 0,003	11,623 ± 0,003
Brechungsquotient (n_D)	1,756 ± 0,005	1,754 ± 0,005
MgO in Gew. % MnO	1,5 41,9	2,3 36,5
Mg^{2+}/Mn^{2+} (Pyr/Spess.)	5,9/94,1	10,3/89,7

des Granats etwas zurück, schliesslich, wie bei den reinen Spessartinkriställchen, fast sprunghaft zwischen 600 und 700°C.

Der Wassergehalt des Reaktionsraumes in der Grössenordnung zwischen 1–5 bis 20–25 % schien auch bei dieser Versuchsreihe nicht so sehr entscheidend für die Höhe des "H_2O"-Einbaus im Granatgitter zu sein. In einem völlig wasserfreien Reaktionsraum in einer inerten Atmosphäre unter Argongasdruck konnte wiederum unter den zur Verfügung stehenden Versuchszeiten *keine* Granatbildung nachgewiesen werden.

Die aufgewendeten hydrostatischen Drucke für die synthetisierten Mischkristalle Spessartin-Pyrop lagen zwischen 220 und 1500 atm, ohne dass sich in diesen Grenzen ein spezifischer Einfluss auf die Syntheseprodukte und ihr Bildungsfeld hätte erkennen lassen.

Das erzielte Grössenwachstum der stets farblosen Kriställchen lag im wesentlichen unter 10 μ und erreichte nach oben hin in günstigen Fällen kaum mehr als 20 μ. Polyedrische Begrenzung in den Trachten {110}, {h11} oder {111} trat gegenüber einer xenoblastischen Ausbildung bei den vorliegenden Syntheseprodukten im Unterschied zu den Kriställchen der Reihe Spessartin-Almandin stark zurück.

Die Gitterkonstanten der pyrophaltigen Spessartinkriställchen lagen in einem Bereich zwischen $a_0 = 11{,}614$ und $a_0 = 11{,}647$ Å (Tabelle 7). Nahe der unteren Grenze bei $a_0 \sim 11{,}614$ Å befanden sich Granate mit einer relativ grösseren Beteiligung von Pyropkomponente (wobei ihr Anteil 15–20% nicht überschritt) mit einem höchstens sehr bescheidenen Einbau von Hydrogranatkomponente.

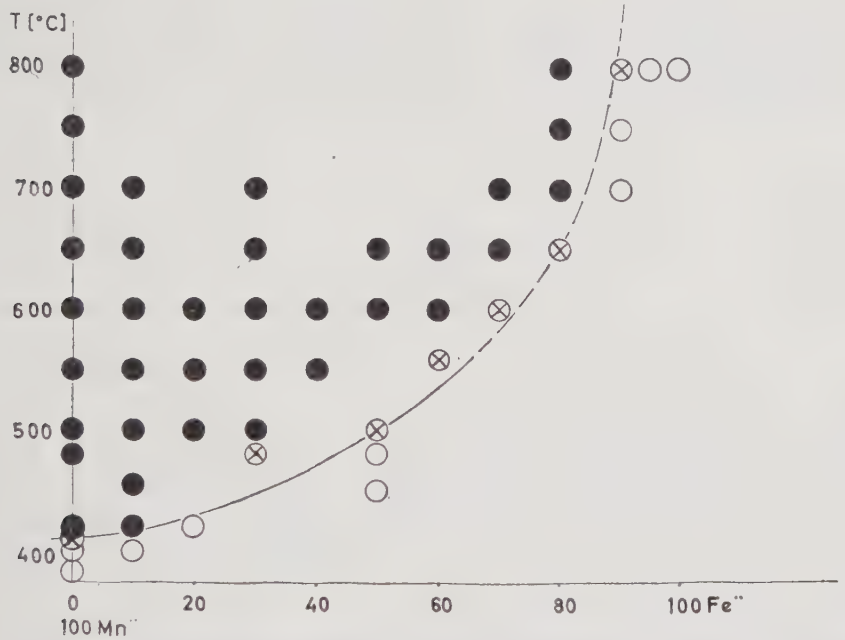


Abb. 12. Spessartin(Hydrospessartin)–Almandin–Mischgranate. Untere Bildungsgrenze und Abgrenzung ihres Existenzfeldes nach Temperatur und Mn^{2+}/Fe^{2+}-Verhältnis der ausgehenden Versuchssubstanz. (p_{H_2O} = 200 bis 1500 atm) (ausgezogene Kurve). Oberhalb der ausgezogenen Kurve entsprachen die erhaltenen Granatzusammensetzungen $Spess_{90}Alm_{10}$ und $Spess_{40-30}Alm_{60-70}$ etwa (wenn auch nicht streng) den Mn^{2+}/Fe^{2+}-Verhaltnissen der Ausgangssubstanz. Die nahe der unteren Temperaturgrenze entstandenen Granate zeichneten sich stets durch eine Beteiligung von Hydrospessartinkomponente aus. Die *obere* Temperaturgrenze (Zerfallstemperatur) war mit t = 800°C für keine dieser Granatzusammensetzungen erreicht.

Mit zunehmenden Fe^{2+}-Gehalten der Ausgangssubstanz *über* $Mn_{30}Fe_{70}$ fand kein vermehrter Almandineinbau als Alm_{60-70} statt. Um überhaupt eine Granatreaktion zu erreichen, machte sich entsprechend dem steilen Anstieg der (gestrichelten) Kurve mit weiterer Zunahme des Fe^{2+}-Gehalts in der Ausgangssubstanz eine immer stärkere Temperaturerhöhung nötig.

Granatbildung: ● vorherrschend, ⊗ spärlich, ○ nicht erfolgt.

Die obere Grenze erreichten Syntheseprodukte mit stärkerer Beteiligung von Hydrogranatkomponente, jedoch verschwindend geringem Pyropeintritt.

Die Lichtbrechung lag mit den Werten 1,726 → 1,794 wiederum innerhalb relativ weiter Grenzen, etwa in dem Bereich der Kriställchen von $Spess_{100}$. Zunehmender Einbau von Pyropkomponente in den Mischkristallen wirkte hier in gleichem Sinne erniedrigend auf die Grösse der Brechzahl ein, ebenso wie der "Wasser"-Einbau. Diese additiv erniedrigende Wirkung auf die Lichtbrechung ist im Diagramm (Abb. 9) zur Unterscheidung geringfügig-pyrophaltiger

Syntheseprodukte untereinander und gegenüber der Spessartinkomponente mit Vorteil ausgenützt worden.

5. Versuche zur Synthese ternärer Granate mit den Komponenten Spessartin-Almandin-Pyrop

Bereits nach Boeke (1914) liegt eine beschränkte Mischbarkeit im System Pyr-Alm-Spess vor, wobei sich die Aufnahmefähigkeit eines binär betonten Mischkristalls Spess-Alm für Mg^{2+} immer noch als grösser erweist als die eines binär betonten Mischkristalls Alm-Pyr für Mn^{2+}. Boeke's Feststellungen haben unter Auswertung der seither in ihrer Zahl stark angewachsenen Analysenbefunde im wesentlichen eine Bestätigung erfahren (Abb. 10).

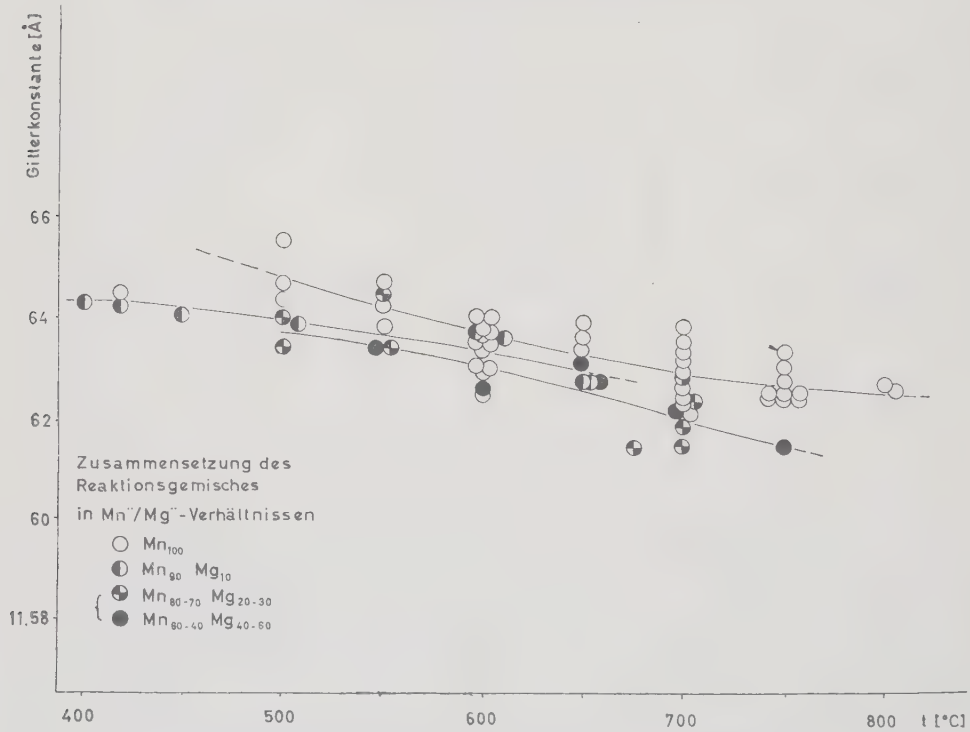


Abb. 13. Spessartin(Hydrospessartin)-Pyrop–Mischgranate. Abhängigkeit der Grösse der Gitterkonstanten (a_0) von der Bildungstemperatur (°C) des Granats für verschiedene Mn^{2+}/Mg^{2+}-Verhältnisse der Ausgangssubstanz.

Die erreichten Synthesen (Tabelle 9) gehörten zwangsläufig Pyralspitzusammensetzungen eines begrenzten Feldes an (1 in Abb. 14). Seine Abgrenzung ergab sich aus den Ergebnissen der binären Synthesen Spess-Alm und Spess-Pyr und durch den chemisch-analytischen Befund des $Mn^{2+}/Fe^{2+}/Mg^{2+}$-Verhältnisses an zwei ternären Syntheseprodukten mit $Spess_{71}Alm_{18}Pyr_{11}$ und $Spess_{45}Alm_{42}Pyr_{13}$ (Tabelle 10).* Dabei entspricht die in Abb. 14 angezeigte Grösse des Feldes den hier verwirklichten optimalen Bildungsbedingungen unter Temperaturen zwischen

* Im Hinblick auf die Zusammensetzung erwiesen sich im ternären Gebiet Gitterkonstante und Brechungsquotient als weniger geeignete Anhaltspunkte.

Tabelle 9. Orientierende Syntheseversuche von ternären Mischkristallen innerhalb der Pyralspitgruppe, zum Teil unter Berücksichtigung einer zusätzlichen Aufnahme an Grossularkomponente

Versuch Nr.	Ausgangssubstanz, Gemenge von:	Gew.% H_2O im Reaktionsraum	Temperatur (°C)	$p_{H_2O+CO_2}$ (atm)	Versuchsdauer nach (Stunden)	Ausbeute an Granat nach Vol. %	ϕ der Granatkriställchen (μ)	Tracht u. Habitus	Gitterkonstante a_0 (Å)	Lichtbrechung (n_D)
A 34 a	3(0,7$MnCO_3$, 0,2Fe-Oxalat 0,1MgF_2)Al_2O_3·3H_2O–3(SiO_2·H_2O)-Gemisch	15–20	670	1000	384	70	2–4	{110}, ○	11,607	1,776–1,792 (1,788)
A 68 a	3(0,35Fe-Oxalat, 0,4$MnCO_3$, 0,25MgF_2)Al_2O_3·3H_2O–3(SiO_2·H_2O)-Gemisch	15–20	650	1100	170	50	8–18	{h11}	11,56–11,59 (Zonarbau)	1,796
A 34 b	3(0,8Fe-Oxalat, 0,1$MnCO_3$, 0,1MgF_2)Al_2O_3·3H_2O–3(SiO_2·H_2O)-Gemisch	20–25	670	1000	384	—	Reaktionsprodukte: Fe-Cordierit, Fayalit, Quarz			
A 38 b	3(0,8Fe-Oxalat, 0,1Mg-Oxalat, 0,05$MnCO_3$, 0,05CaO)Al_2O_3·3H_2O–3(SiO_2·H_2O)-Gemisch	20–25	700	800	148	—	Reaktionsprodukte: Fe-Cordierit, Spinell, Amphibol, Quarz			
A 38 c	3(0,8$MnCO_3$, 0,1Mg-Oxalat, 0,1CaO)Al_2O_3·3H_2O–3(SiO_2·H_2O)-Gemisch	15–20	700	800	148	70	3–6	○	11,627	1,755–1,777 (1,765)
B 28 a	3(0,7Fe-Oxalat, 0,2$MnCO_3$, 0,1CaO)Al_2O_3·3H_2O–3(SiO_2·H_2O)-Gemisch	20–25	750	400	74	30	1–3	○ → {110}	11,595	
B 10 c	Zusammensetzung des pyropärmeren Kerns des Eklogitgranats von Silberbach (n. VON WOLFF, 1942), aus: FeO, $FeCO_3$, MgF_2, $CaCO_3$, $MnCO_3$, $MnCl_2$·4H_2O und Al_2O_3·3H_2O–3(SiO_2·H_2O)-Gemisch	15–20	750	400	170	—	Reaktionsprodukte: Cordierit ca. 80 Vol. %; Anorthit ca. 10 Vol. %; Quarz, Spinell, Amphibol } 10 Vol. %			

600 und 800°C und H_2O-Drucken im Bereich von 200 bis 1500 atm. Unter absinkender Temperatur von 600°C an abwärts verkleinert sich das Feld gegen die Spessartinkomponente hin immer mehr: in die spess-almbetonten Pyralspitgranate geht immer weniger an Almandin- und Pyropkomponente ein. Die Möglichkeit einer Vergrösserung des Feldes nach der Almandinecke hin wäre nach den Versuchsergebnissen von Yoder (1955 a, b) an der reinen Almandinkomponente nur durch eine wesentliche Erhöhung des Druckes mit ansteigender Temperatur zu erwarten.

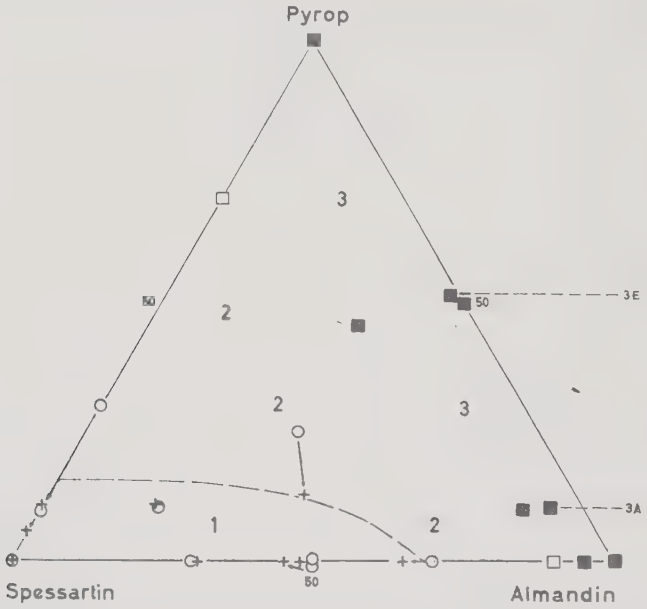


Abb. 14. Die Bedeutung des $Mn^{2+}/Fe^{2+}/Mg^{2+}$-Verhältnisses im ausgehenden Gemisch für die Pyralspitreaktion ($t \sim 700°C$, $p_{H_2O} \sim 1000$ atm). $Mn^{2+}/Fe^{2+}/Mg^{2+}$-Verhältnis: im Reaktionsgemisch ○, im zugehörigen Granat → +

□ Reaktionsgemische, aus denen sich gerade noch spurenhaft Granat gebildet hatte.

■ Reaktionsgemische, aus denen sich *kein* Granat gebildet hatte (darunter der Chemismus des Eklogitgranats von Silberbach mit 22,5 Mol. % $Ca_3(Al,Fe)_2[Si_3O_{12}]$ als 3E bezeichnet; 3A mit 5 Mol.% $Ca_3Al_2[Si_3O_{12}]$.

Feld (1) Annähernd übereinstimmende $Mn^{2+}/Fe^{2+}/Mg^{2+}$-Verhältnisse zwischen Syntheseprodukt und seiner Ausgangssubstanz.

Feld (2) Ausgangszusammensetzungen dieses Feldes führten ausschliesslich zu Pyralspitgranaten des Feldes (1). Gegen das nicht abgegrenzte Feld (3) vermehrter Rückgang der Ausbeute an Granat.

Feld (3) keine Granatbildung registierbar.

Jeder im Feld 1 (Abb. 14) befindliche Granatchemismus eines Reaktionsgemisches führte zu einem Pyralspitgranat wenigstens annähernd analoger Zusammensetzung. Ein dem Feld 2 zugehöriger Ausgangschemismus erbrachte ebenfalls eine Granatbildung, dessen Spess/Alm/Pyr-Verhältnis aber jeweils einer Lage im Feld 1 entsprach. Mit Entfernung eines solchen Ausgangschemismus von Feld 1 wurde gleichzeitig die Ausbeute an Granat zusehends geringer. Im Feld 3, dessen Abgrenzung gegen Feld 2 hier nicht versucht worden war, blieb jegliche Granatreaktion aus. Ein Gemisch aus Feld 3 (Versuch B 10 c), das chemisch dem

pyropärmeren Kern des Eklogitgranats von Silberbach (nach v. Wolff (1942), S. 98, Tab. 28), mit einem Mol. Verhältnis von Pyr/Alm/Spess $\sim$ 45,9/52,3/1,8 neben einem Gehalt an 22,5 Mol.% $Ca_3(Al,Fe^{3+})_2[Si_3O_{12}]$) entsprach, erbrachte unter den zur Verfügung stehenden Bedingungen deshalb ebenfalls nicht die Spur einer Bildung von Granat. Aus einer solchen Zusammensetzung entwickelten sich mit

Tabelle 10. Zur Synthese ternärer Mischglieder der Reihe Spessartin-Almandin-Pyrop: Chemischer Befund und diagnostisch verwertbare Konstanten

Vers. Nr.	A 34 a	A 68 a
Bildungsbedingungen	670°C/1000 atm	650°C/1100 atm
$Mn^{2+}/Fe^{2+}/Mg^{2+}$ in der Ausgangssubstanz	70/20/10	40/35/25
Gitterkonstante (a_0)	11,607 $\pm$ 0,003	11,56–11,59 (Zonarbau)
Brechungsquotient (n_D)	1,788 (Mittelwert)	1,796
MnO FeO in Gew. % MgO	27,3 7,2 2,4	17,6 16,4 2,9
$Mn^{2+}/Fe^{2+}/Mg^{2+}$ (Spess/Alm/Pyr)	70,7/18,3/11,0	45,3/41,6/13,1

etwa 80 Vol.% Cordierit in gedrungenen Kriställchen, vorwiegend als Durchwachsungsdrillinge, weiterhin Anorthit mit etwa 10 Vol.%, neben Quarz, Fe-Spinell und Amphibol von nadelförmigem Habitus.

Die Anwesenheit von Ca^{2+} in den Grössenordnungen von 5,0 und 22,5 % im Reaktionsgemisch einer dem Chemismus nach pyralspitbetonten Ausgangszusammensetzung schien nach vorliegenden orientierenden Versuchen keinen massgeblichen Einfluss auf das hier erreichbare Synthesegebiet innerhalb von Pyralspitgranaten (Abb. 14) zu haben. Es entsprach daher völlig der Erwartung, dass aus einem Gemisch mit $Fe^{2+}{}_{70}/Mn^{2+}{}_{20}/Ca^{2+}{}_{10}$ (B 28 a) eine Granatreaktion unter Bildung eines almandinbetonten Granats gerade noch eingetreten war, während aus einem sonst gleich beschaffenen Gemisch mit $Fe^{2+}{}_{80}/Mg^{2+}{}_{10}/Mn^{2+}{}_{5}/Ca^{2+}{}_{5}$ (A 38 b) keine Voraussetzung mehr dafür gegeben schien (Tabelle 9). Nach den vorangegangenen Versuchsergebnissen hatte so auch gar nicht damit gerechnet werden können, dass ein Ausgangschemismus der Zusammensetzung des Eklogitgranats von Silberbach bei der gegebenen Lage im Pyralspitfeld (Abb. 14) selbst bei der gleichzeitigen Anwesenheit des relativ hohen Betrages von 22,5% Ca^{2+} eine Granatreaktion ergeben würde.

Einen orientierenden Masstab für die relativ geringe Höhe des Einbaus an Grossularkomponente im ternären Granatmischkristall in den beiden Ansätzen A 38 c und B 28 a erhält man aus deren Einfluss auf die Grösse der Gitterdimension (Tabelle 9).

6. Ergebnisse zur Mineralgenese der Pyralspitgranate

(a) *Spessartin- und spessartin-almandinbetonte Granate*

Pyralspitgranate dieser Zusammensetzung kommen in der Natur vor:

(1) In Blasenräumen und Lithophysen saurer Vulkanite.

(2) Als Gemengteil in sedimentär oder magmatogen angelegten, metamorph überprägten Manganlagerstätten und konkretionären Mangananreicherungen.

(3) Als Gemengteil in paragenen Metamorphiten (Phylliten und Quarziten) mit übermässigen Mangangehalten der epizonalen Regionalmetamorphose.

(4) Als Gemengteil in ungewöhnlich manganreichen Tonschieferhornfelsen und kontaktmetamorph überprägten pyroklastischen Derivaten.

(5) Als gelegentlicher Gemengteil in Pegmatiten, Graniten bzw. Granodioriten, Ortho- oder Mischgneisen.

1. *In Blasenräumen und Lithophysen saurer Vulkanite.* Aus Blasenräumen und Lithophysen saurer Vulkanite beschrieben Cross (1886), Pabst (1938) und Miyashiro (1955) winzige, jeweils durch {211} mit {110} begrenzte, klare Kriställchen von Granat. Es handelte sich dabei um betont binäre Pyralspitgranate mit Spess/Alm-Verhältnissen zwischen $Spess_8/Alm_2$-$Spess_3/Alm_7$ unter einer sehr geringen Beteiligung von Pyrop- und Grossular(Andradit)-Komponente.

Im Hinblick auf die jeweilige Begrenzung des Kristallisationsraumes und die darin herrschenden Zustandsbedingungen sollten gewisse Analogien zwischen den künstlich geschaffenen Verhältnissen des (allerdings streng) geschlossenen Systems im Silberröhrchen und den Bedingungen in den Hohlräumen vulkanischer Gesteine bestehen.* In diesem Falle könnte der experimentelle Befund dafür sprechen, dass Granat innerhalb von Blasenräumen und Lithophysen in Vulkaniten nicht vorwiegend im pneumatolytischen Gebiet, sondern mit zunehmenden Almandingehalten vielmehr unter zum Teil wesentlich höheren Temperaturen zwischen 500° und 800°C zur Auskristallisation gelangt sei. Nach Abb. 12 würden nur stark spessartinbetonte Pyralspite mit ihrer unteren Bildungsgrenze in das pneumatolytische Gebiet ($t \sim 500$–400°C) hinunterreichen können. Für einen binär betonten Pyralspit der Zusammensetzung $Spess_3Alm_7$ wäre nach Abb. 12 eine untere Bildungsgrenze mit $t \sim 600$°C anzunehmen. Diese Temperaturangaben gelten für hydrostatische Drucke zwischen 200 und 1500 at($p_{H_2O(+CO_2)}$).

Unter niedrigeren Drucken ab $p_{H_2O(CO_2)} < 200$–100 atm gingen im Experiment Keimbildung und Wachstum von Granat zusehends zurück bis zu einem völligen Aussetzen unter $p_{H_2O(CO_2)} < 100$–50 atm. Hiernach dürfte wahrscheinlich auch die Entstehung der Kriställchen innerhalb von Hohlräumen in Vulkaniten an einem entsprechenden Mindestdruck flüchtiger Komponenten gebunden sein. Aus der Paragenese Granat und Topas, die Cross aus Lithophysen beschrieben hat, lässt sich die Beteiligung von F^- als leichtflüchtiger Bestandteil erkennen.

Im Hinblick auf das wohl im Zusammenhang mit vulkanischen Exhalationsprozessen ausreichend verfügbare "H_2O" läge nach den experimentellen Ergebnissen die Vermutung nahe, dass die Hohlraum-Pyralspite teilweise—soweit dieselben *unter* $t \sim 650$–700°C gebildet

* Auf allerdings vorhandene Unterschiede in Bezug auf die Länge der Wanderwege der Substanz, aus der sich Granat abschied, in der Anordnung des Experiments und den natürlichen Verhältnissen innerhalb von Vulkanithohlräumen sei hier nur hingewiesen.

worden sind—Hydroxylgruppen als Hydrogranatkomponente enthalten könnten. Zu einer Überprüfung dieser Möglichkeit fehlen hier noch zuverlässige H_2O-Bestimmungen an solchen Kriställchen.

2. *Als Gemengteil in sedimentär (oder magmatogen) angelegten, metamorph überprägten Manganlagerstätten und konkretionären Mangananreicherungen.* Die grössten Anhäufungen von spessartin- bis meistens nur schwach spessartin-almandinbetonten Pyralspitgranaten befinden sich innerhalb oder in unmittelbarer Nachbarschaft von metamorph-silikatischen Manganlagerstätten. Nach den wenigen zur Verfügung stehenden Unterlagen liegen hier die Spess/Alm-Verhältnisse zwischen $Spess_9/Alm_1$–$Spess_6/Alm_4$ mit gegenüber (1) eher stärkerer Beteiligung von Pyr- und (oder) Gross(Andr)-Komponente.

Sedimentär oder auch magmatogen (im weitesten Sinne) angelegte Konzentrationen von $Mn^{2+}(Mn^{3+}, Mn^{4+})$ in der oberen Erdkruste führten bei Gegenwart von Alumosilikaten unter den Reaktionsmöglichkeiten einer (oder mehrerer) Metamorphose(n) innerhalb eines offensichtlich beachtlich ausgedehnten *pt*-Feldes neben zahlreichen weiteren Mangansilikaten fast stets zu einer reichen Bildung solcher Granate. Aus der Vielzahl der Vorkommen seien mehrere typische Beispiele* angeführt:

So hat Fermor (1909) in seinem umfangreichen Standardwerk über die Manganlagerstätten Indiens aus dessen Zentralprovinzen paragene Metamorphite als "Gondit" innerhalb einer "Gonditserie" beschrieben. Diese metamorphen Gesteine sind in mehreren Varianten sehr reich an Spessartin bzw. spessartinbetontem Pyralspitgranat. Meistens tritt neben Spessartin auch Quarz auf. Es kommen jedoch ebenso monomineralische Spessartinfelse vor. In einzelnen Typen treten u.a. Mn-Pyroxen, Mn-Epidot, Mn-Amphibol, Rhodonit (in grosser Verbreitung als Rhodonit-Quarzfels) oder auch Rhodochrosit auf. Bemerkenswerterweise fehlt Tephroit in der Gonditserie völlig. Nach Fermor wird die Bildung der Gondite und ihres Mineralinhalts (mithin auch des spessartinreichen Granats) dem Sinne nach als ein metamorphes Reaktionsprodukt aus sedimentogenen, vorwiegend oxydischen Manganerzen mit sandig-tonigen Sedimenten für wahrscheinlich gehalten.

Es soll hier nicht der Versuch unternommen werden, die "hochmetamorphen" Gondite mit ihrem *mangan*betonten Mineralinhalt und ihren hornfelsartigen Gefügeeigenschaften mineralfaziell einzustufen. Es mag unter dem Aspekt des hier vorgelegten experimentellen Befundes immerhin bemerkenswert und dabei unerklärlich erscheinen, dass nach Fermor in der Gonditserie an keiner Stelle neben Spessartin auch Mn-Indialith als Gemengteil vorgefunden worden ist. Derselbe hätte mit der Annahme einer stabilen Bildung im Experiment unter den stofflichen Gegebenheiten und unter den als wahrscheinlich anzunehmenden *pt*-Bedingungen der Metamorphose erwartet werden müssen!

Die wenigen seither bekanntgewordenen chemischen Analysen von Granaten aus Gonditen lassen beachtliche Gehalte an Calderit- und Blythitkomponente errechnen. Es läge nahe, anzunehmen, dass sich der Reaktionsmechanismus unter einem ungewöhnlichen Redoxpotential vollzogen haben könnte. Die vorliegenden Versuchsergebnisse belegen durchaus die Möglichkeit

* Einzelne Daten hierzu finden sich auch in dem Symposium der Manganlagerstätten: Reyna J. G. (Editor) *Symposium Sobre Yacimientos de Manganeso* 2–4, 20 Congresco Geol. Intern., Mexico (1956).

eines solchen Einbaues. Immerhin wäre hier doch vielleicht—um ganz sicher zu sein—eine erneute Überprüfung dieser Granate anzuregen, um jeglichen nachträglichen, deszendenten Einfluss der tiefgreifenden Oxydationszone als Ursache auszuschliessen.

In ähnlicher Paragenese kommt spessartinbetonter Granat als wichtiger Gemengteil in zahlreichen weiteren sedimentär angelegten, metamorph silikatischen oder-karbonatischen Manganlagerstätten vor. So unter anderem auch in den bekannten Lagerstätten vom "Typus Queluz" in Brasilien als Bestandteil polymetamorpher und metasomatisch veränderter, manganhaltiger Dolomitgesteine.

Aus der relativ grossen Zahl silikatisch-karbonatischer Manganlagerstätten in Südosteuropa mit fast übereinstimmendem Mineralinhalt beschreiben Kossmat und v. John (1905) aus dem paragen-metamorphen "Mangan-Eisenerzlager" von Macskamezö in Ungarn einen spessartinbetonten Granat als wichtigen Gemengteil. Aus der mitgeteilten chemischen Analyse ergibt sich wiederum ein namhafter Anteil an Calderit-(bzw. Blythit)-Komponente. Auch in dieser Mineralparagenese wurde merkwürdigerweise Cordierit nicht gebildet.

Auch die paragen angelegten Mangananreicherungen vom Hügel Simsiö in Südostbothnien (Finnland) und von Vittinki, die jetzt als Rhodonitfels-Einschaltungen im Quarzit vorliegen, liessen (nach Hietanen, 1936, 1938) in ihren randlichen, quarzhaltigen Partien einen spessartinbetonten Granat durch Metamorphose entstehen. Nach Hietanen kann aus der Mineralverteilung hier erschlossen werden, dass sich Mangansilikat im Verlaufe der metamorphen Vorgänge relativ mobil verhalten haben muss.

Nach Paraskevopoulos (1958) beteiligt sich "Spessartin" auch an einem Hornfels in einer Partie gegen einen Granitgneiskontakt mit Amphibol, Biotit, Epidot und Quarz angrenzend an eine *hydrothermale* Verdrängungslagerstätte mit oxydischen Manganerzen im Marmor.

Das fast uneingeschränkte Auftreten von spessartin- bis schwach spessartin-almandinbetonten Pyralspiten innerhalb der unter (2) aufgeführten metamorphen, manganhaltigen Mineralparagenesen entspricht vollauf ihrem ausgedehnten Existenzgebiet auch innerhalb wesentlicher Abweichung der Ausgangssubstanz von einem Granatchemismus im Experiment. Dabei wirkte ein Überschuss an Mn offensichtlich ebenso wie im Versuch günstig auf die sich bildende Menge an Spessartin ein unter Zurückdrängung anderer Kristallisationsprodukte. Der im Durchschnitt grössere Spessartineinbau des Granats von (2) gegenüber dem von (1) geht daher wohl in erster Linie auf das wesentlich grössere Angebot von Mn in der Ausgangssubstanz zurück.

Im Hinblick auf die erforderlichen *pt*-Bedingungen der hier enthaltenen Granate lässt sich aus den experimentellen Unterlagen (Abb. 12) nur etwas über die *untere* Bildungsgrenze aussagen, die keine wesentliche Lageänderung im Gebiet zwischen 200 und 1500 at Druck erfährt. Die vorliegenden, stark spessartinbetonten Pyralspitgranate wären hiernach von Temperaturen zwischen $t \sim 410$–480°C ab bildungsfähig. Da diese natürlichen Granate auch ein wenig Mg^{2+} als Pyropkomponente eingebaut haben, könnten die stark spessartinbetonten Pyralspite unter ihnen nach den Versuchsergebnissen sogar bereits von Temperaturen zwischen $t \sim 390$ und 450°C ab gebildet sein. Da jedoch für die grössere

Zahl der unter (2) aufgeführten Vorkommen eine tiefere Lage des Bildungsortes anzunehmen ist als 4–5 km (entsprechend einem Belastungsdruck von 1500 atm) würde bei einer Bezugnahme auf die natürlichen Objekte die oben genannte untere Temperaturgrenze der beginnenden Granatsprossung fallweise womöglich noch eine geringfügige Erhöhung erfahren.

Nach *höheren* Temperaturen hin gibt es nach Abb. 12 wenigstens bis zu t = 800°C keine Begrenzung des Stabilitätsfeldes von Spessartin-Almandin-Mischkristallen, wenn man Wasserdrucke von $p \sim$ 200–1500 atm (und wahrscheinlich noch wesentlich darüber) zugrunde legt. Die hier gewonnenen Versuchsergebnisse sprechen dafür, dass sich *spessartinreicher Pyralspitgranat in der Natur unter relativ niedrigen Drucken aus einem* Mn^{2+} (Mn^{3+}, Mn^{4+})*-betonten und zugleich* Fe^{2+}(Fe^{3+})*-armen Substrat bis zu Temperaturen von* 800°C (und wahrscheinlich noch darüber) in jedem Falle *stabil bilden kann.* Die experimentellen Ergebnisse von Coes (1955) hatten bereits gezeigt, dass die reine Spessartinkomponente unter dem (wesentlich höheren) Druck von 10.000 at auch noch bei Temperaturen von $t \sim$ 900°C entstehen kann. Seitens der experimentellen Unterlagen spräche deshalb nichts dagegen, dass gelegentlich an Stellen ausgedehnter Mangananreicherungen in der Erdkruste unter Wahrung eines für Mn^{2+} extrem vorteilhaften Mn^{2+}/Fe^{2+}-Verhältnisses auch sogar unter katazonalen (im Sinne von Grubenmann-Niggli) Bedingungen einer Regionalmetamorphose innerhalb der Eklogit- oder Granulitfazies an Stelle von Almandin-Pyropgranat ein ausgesprochen *spessartin*betonter Pyralspit gebildet werden könnte!

Sollten sich die natürlichen spessartinreichen Pyralspite in Abhängigkeit von ihren Bildungstemperaturen ebenso wie ihre Kunstprodukte durch einen verschieden hohen Einbau an Hydrospessartinkomponente unterscheiden, so wären hierin vorzügliche thermometrische Anhaltspunkte geboten. Zur Zeit fehlt es indessen noch immer an wirklich zuverlässigen Bestimmungen eines womöglich fester gebundenen Wassergehaltes an solchen natürlichen Granaten.

3. *Als Gemengteil in paragenen Metamorphiten (Phylliten und Quarziten) mit übermässigen Mangangehalten der epizonalen Regionalmetamorphose.* Der durchschnittliche Mn-Gehalt (Gew.% Mn) der Magmatite liegt nach Hevesey *et al.* (1934) bei 0,098% (nach Clarke und Washington (1924) bei 0,086%), wobei Granite mit 0,096% im Durchschnitt etwas ärmer darin sind als Diorite mit 0,123% oder Ultrabasite mit 0,12%. Nach Nockolds und Allen (1954) enthalten tertiäre Basalte in Schottland sogar bis zu 0,4 Gew.% Mn.

Der Zusammenstellung bei Biertherr und Degens (1956), Tabelle 3, S. 337, entnehmen wir die entsprechenden Werte für Sedimentgesteine. Hier kommen nur pelitische Tiefseeablagerungen auf einen Mn-Gehalt über 0,1 bis fast 1 Gew.%. Pelite und Psammite der kontinentalen und marinen Flachseeablagerungen besitzen in wesentlichen Gehalte unter 0,1 Gew.%. Es treten im Unterschied zu Kalksteinen und Dolomitgesteinen, die Mn in ähnlicher Grössenordnung wie pelitische Tiefseeablagerungen enthalten können, kaum allzu grosse Schwankungen darin auf.

Nach Clarke und Washington (1924) erreicht in der oberen Erdkruste das Mn im Mittel nur 1/50 des Betrages von Fe. Das Verhältnis Mn/Fe ist deshalb im Durchschnitt recht niedrig. Bei Tonschiefern beträgt es nach Biertherr und

Degens in den seither untersuchten Fällen um 0,014, bei Sandsteinen nach Zalmazon und Schichowa (aus Bierther und Degens, 1956) 0,018%.

Die aufgeführten Durchschnittsgehalte an Mn in den Magmatiten und Sedimentgesteinen würden bei (wesentlich) isochemischem Ablauf nach den experimentellen Erfahrungen nicht ausreichen für eine Bildung von spessartin- oder auch spessartin-almandinbetontem Pyralspitgranat innerhalb eines Metamorphoseproduktes unter allen absehbaren pt-Bedingungen einer Metamorphose.

Auch im orientierenden Versuch war aus einem Kaolinit-Illit-Quarz-Ton-Gemenge mit nur 1 Gew.% $MnCO_3$ ($p_{H_2O} \sim 1000$ atm, $t \sim 600$°C) während einer genügenden Versuchsdauer an keiner Stelle des Gemenges auch nur eine spurenhafte Granatreaktion nachzuweisen. Erst mit 3 Gew.% $MnCO_3$ hatte sich eine sehr geringe Menge von Granat gebildet, mit 20 Gew.% $MnCO_3$ betrug der Granatgehalt im Reaktionsprodukt bereits 20 Vol.%.

Das gelegentliche, jeweils regional oder lokal begrenzte Auftreten von spessartin-almandinbetontem Pyralspitgranat in Phylliten oder Quarziten oder auch pyroklastischen Derivaten wie Amphibolschiefern und verwandten kristallinen Schiefern basiert in allen Fällen auf primär angelegten, übergewöhnlich hohen Mn-Gehalten einzelner Schichten oder ganzer Schichtkomplexe im metamorphen Grundgebirge.

Hierher gehören zum Beispiel die Granate aus den bekannten Granat-(Serizit)-Quarziten, den sog. "Wetzschiefern", von Viel-Salm, Ottrez und anderen Orten aus dem Grundgebirge der Ardennen in Belgien und den damit assoziierten Ottrelithschiefern etwa des Vorkommens Salm-Château. Der "quarzite grenatifère" von Bastogne in den Ardennen besitzt (nach Angaben aus Rosenbusch-Osann (1923) einen Mn-Gehalt von immerhin nur 0,61 Gew.%, enthält jedoch bereits 4,1% eines binär betonten Pyralspits der Zusammensetzung $Spess_5Alm_5$ mit ungewöhnlich viel Gross-(Andr)-Komponente in Höhe von 28 Mol.%. Es ist aber hier wohl so, dass sich der Mn-Gehalt von 0,61% im wesentlichen nur auf Bereiche zwischen den Quarzkörnern verteilt und damit der effektiv wirksame Betrag an Mn für eine Granatbildung wesentlich höher anzusetzen wäre! Die hier vorkommenden Granate weisen bei niedrigen Pyropgehalten $< 3\%$ einSpess/Alm-Verhältnis zwischen $Spess_9Alm_1$-$Spess_6$ Alm_4 auf.*

Neuere chemische Analysen von Ottrelithschiefern aus dem Gebiet der "metamorphen Zone von Wippra" im südöstlichen Grundgebirge des Harzes aus Fischer (1934), S. 45, hatten mit nur 0,27–0,39 Gew.% MnO wirklich nicht übermässig hohe Mn-Gehalte in diesen Gesteinen feststellen können. Es kommt jedoch auch hier ganz gelegentlich bereits ein bräunlichgelber, manganhaltiger Granat vor. Dieser fand sich nach Fischer in einem "Kranz wohlausgebildeter Kriställchen" in einer Aussenzone von winzigen "Ooiden" (ϕ 0,5 mm) mit Kern aus Chlorit und wenig Quarz.

Während im weitgehend homogenisierten Gemenge des Versuchs erst bei 3 Gew.% $MnCO_3$ gerade eben eine spurenhafte Granatbildung aufgetreten war, werden offensichtlich durch einen primär angelegten, lagenweisen Wechsel der Substanz im Feingefüge des Sediments günstigere Verhältnisse geschaffen als diese durch den Analysendurchschnitt angezeigt sind.

* Zusammensetzung solcher Granate aus Tröger (1959), S. 34, Anal.-Nr. 320–322, 328.

Auch die "wetzschieferartigen Einlagerungen" dieses Gebiets führen nach Fischer "Mangan"granat.

Die von Fischer aufgefundenen "Ooide" mit einem Kern von Chlorit und wenig Quarz und einer Umwachsung von Granatkriställchen lassen doch wohl eindringlich erkennen, dass spessartinbetonter Granat als "Indexmineral" (im Sinne von Barrow) eine leichte Überschreitung der Chlorit-Isograden (Isograde im Sinne von Tilley) andeutet, ohne dass im Wirtgestein die Biotit-Isograde erreicht worden wäre. Auch Goldschmidt (1920) hatte bei seinen Untersuchungen im Stavanger-Gebiet in Norwegen bereits erkannt, dass spessartinreicher Granat im Unterschied zu almandinbetontem unter einem geringeren Metamorphosegrad als Biotit aufzutreten pflegt. Später war auch durch Tilley (1923), Phillips (1928) u.a. an anderen Stellen die gleiche Feststellung gemacht worden.

Die engen metamorphen Beziehungen des Schichtenverbandes mit den erwähnten spessartinbetonten Granaten zu Metadiabasen und ihren Derivaten in Grünschieferfazies innerhalb der "metamorphen Zone von Wippra" lassen annehmen, dass die hier gebildeten Granate noch zu dieser Mineralfazies zu rechnen oder höchstens an die Grenze zur Epidot-Amphibolitfazies zu stellen sind. Da sich nach den hier vorgelegten Untersuchungsergebnissen spessartinbetonter Pyralspit (bezogen auf relativ niedrige Drucke) in einem grösseren p-Bereich günstigstenfalls von 390–420°C an aufwärts bilden kann*, wäre ein Anhaltspunkt dafür gegeben, die t-Bedingungen für die Einformung in die Grünschieferfazies (zunächst bindend für den angeführten speziellen Fall) mit $t \sim 400$°C als Obergrenze anzunehmen. Unter diesem Aspekt würde die von Barth (1957, Fig. 3, S. 45) zum Ausdruck gebrachte Temperaturgrenze zwischen Grünschiefer- und Epidot-Amphibolitfazies mit etwa 300°C eher zu niedrig als zu hoch angesetzt sein! Entschieden zu niedrig setzt Ramberg (1952, Fig. 73, S. 137) mit einer Temperatur von $\sim$ 200°C diese Grenze an.†

Winkler (1957) erhielt experimentell bei kalkfreien Tonen eine Obergrenze der Grünschieferfazies gegen Untergrenze der Amphibolitfazies in einer Temperaturhöhe zwischen 525 und 550°C.

4. *Als Gemengteil in ungewöhnlich manganreichen Tonschieferhornfelsen und kontaktmetamorph überprägten pyroklastischen Derivaten.* Innerhalb von Kontaktaureolen des oberen plutonischen Stockwerkes, in Bereichen mit faltungs- und bruchtektonischen Bedingungen der höheren Erdkruste gelangen im allgemeinen nur spessartin- bis spessartin-almandinbetonte Glieder von Pyralspitgranaten zur Bildung. Eine Sprossung solcher Granate setzt wiederum den stofflichen Spezialfall einer wenigstens in lokalen Partien *über* den gewöhnlichen Gesteinsdurchschnitt hinausgehende Mn-Anreicherung innerhalb der Kontaktaureole voraus. Die Möglichkeit einer Entstehung dieses Pyralspits im Kontakthof eines Plutons ist deshalb nur gelegentlich einmal gegeben.

* Im Schrifttum wird von einigen Autoren zuweilen eine autigene Bildung (bzw. Regeneration) von almandinbetonten Granaten in Sedimentgesteinen aus dem Befund abgeleitet (vgl. u.a. die Zusammenfassung bei Pustowaloff (1955), S.544-545). Die hier vorgelegten experimentellen Ergebnisse sprechen entschieden *gegen* eine solche Möglichkeit.

† Bei Annahme einer Temperatur in Höhe von 400°C für die Grenze Grünschieferfazies/Epidotamphibolitfazies kommt man nicht allein mit dem geothermischen Gradienten von 20–25°C/km aus, der sich aus einer anzunehmenden plausiblen Tiefenlage ergeben würde. Die Höhe von 400°C erfordert gleichzeitig die Zuführung von zusätzlicher thermischer Energie aus Vorgängen tiefer gelegener Stockwerke einer zugehörigen Regionalmetamorphose.

Im Schrifttum wurden aus einem Hornfels der Carrickmines in Irland durch Sollas (1891)* und aus einem Sillimanithornfels von New Galloway in Schottland durch Tilley (1926) spessartin-almandinbetonte Pyralspite mit Spess/Alm-Verhältnissen $Spess_{48}$ Alm_{52} und $Spess_{41}$ Alm_{59} bei Pyropgehalten zwischen 7–9 Mol.% (Granditkomponente bis etwa 10%) bekannt. Yoshimura (1938)† bestimmte spessartinbetonte Pyralspite aus einem manganhaltigen Hornfels in Japan mit Spess/Alm-Verhältnissen zwischen $Spess_{76}Alm_{24}$–$Spess_{86}Alm_{14}$ bei Pyropgehalten zwischen rund 2 und 5 Mol. % (Granditkomp. <8 Gew.%).

Auf ein Beispiel von spessartin-almandinbetontem Pyralspit als Gemengteil in Amphibolit pyroklastischer Herkunft aus der Kontaktaureole der Bergener Granitkuppel, eines Ausläufers der Granitregion des südwestlichen Erzgebirges, sei hier etwas ausführlicher eingegangen. Eine grössere Aufsammlung des Amphibolits gestattete neben einer Bestimmung der Zusammensetzung des Granats ein eingehendes Studium seiner mineralgenetischen Beziehungen im Gestein.

Von diesem Amphibolitvorkommen und seinem Mineralinhalt liegt bereits von Baumgärtel (1911) eine eingehende Untersuchung und Beschreibung vor. Auch Weise u. Uhlemann (1924) haben in den *Erläuterungen zur Geologischen Karte von Sachsen*, Bl. Ölsnitz-Bergen, S. 63, 66, 69–70, einzelne Mitteilungen über diesen "Granatamphibolit" (Bezeichnung nach Weise und Uhlemann) gemacht.

Die Tuffnatur dieses dichtkörnigen Amphibolits war bereits von Baumgärtel erkannt worden, die insbesondere in den hangenden und liegenden Partien durch einen streifigen Wechsel mit Substanz des umgebenden "Fruchtschiefers" zum Ausdruck kommt. Die ausgedehnten Aufschlüsse der "Theumaer Plattenbrüche" enthalten das Gestein nach Weise und Uhlemann in zwei etwa 20 m voneinander entfernten und jeweils 25–50 cm und 10–20 cm mächtigen, parallelen Lagen. Amphibolit und "Fruchtschiefer" werden überaus zahlreich von Quarz-Trümern durchsezt.

Die Lage des Amphibolits innerhalb der Kontaktaureole sei durch die folgende Tabelle gekennzeichnet:

	Kontaktmetamorphes Schiefergebirge	Hauptgemengteil	Granat, spessalmbetont
Äussere Kontaktaureole	Knoten- u. Fruchtschiefer, gegenüber Tonschiefer nur wenig veränderte Matrix	Pseudomorphosen von Chlorit nach Cordieritporphyroblasten, Grundgewebe: Serizit, Chlorit; Quarz, vorwiegend noch klastisch	—
	Fruchtschiefer mit glimmerreichem Grundgewebe	Cordieritporphyroblasten, Grundgewebe: olivgrüner Biotit, Muscovit, Quarz	Als porphyroblastischer Gemengteil in Amphibolit pyroklastischer Abkunft
Innere Kontaktaureole	Andalusit-Cordierit-Glimmer-Hornfels	Cordierit, Andalusit, olivbrauner u. *brauner* Biotit, Muscovit, Quarz	Als Einschlüsse in Cordierit von Biotit-(Muscovit)-Cordierit-Hornfels

* Cit. aus Harker (1932, S. 54).
† Cit. aus Miyashiro (1953, S. 193).

Der aus dem Amphibolit isolierte, durch zahlreiche opake Einschlüsse schwarzrote Granat wurde einer orientierenden chemischen Bestimmung unterworfen. Der—wie erwartet—spessartin- bis spessartin-almandinbetonte Pyralspit (Spess/Alm-Verhältnis $Spess_{80-70}\,Alm_{20-30}$) besitzt eine nur sehr geringe Beteiligung an Pyropkomponente ($< 3\%$), und der Einbau an Gross(Andr)-Komponente kann nach einem spektrochemischen Test nur als mässig angenommen werden. Hiermit stimmen auch annähernd die Werte von Lichtbrechung und Gitterkonstante überein.

Der Granat bildet Porphyroblasten mit {110} (oder Tendenz nach {110}) innerhalb eines Grundgewebes aus büscheligen Aggregaten von aktinolithischer Hornblende, Zwickelfüllungen von saurem Plagioklas, sowie etwas Chlorit und Quarz. Überaus bezeichnend für das Grundgewebe sind dichtgescharte Züge von Magnetit- (seltener auch Ilmenit-) Kriställchen, die in ihrem Verlauf zweifellos das primär angelegte "s" des Pyroklastikums abbilden. Im übrigen entsprechen die Gefügeeigenschaften des Grundgewebes einem thermischen Umkristallisationsgefüge.

Das Grundgewebe findet sich in unverlegten Einschlüssen überall im Granat. Die Bildung des Granats wird deshalb eindeutig *nach* der Kristallisation des Mineralinhalts im Grundgewebe anzusetzen sein.

Es ist ausserdem stellenweise eine Umwandlung des Chlorits im Grundgewebe in olivgrünen bis braungrünen Biotit erfolgt. Diese Umwandlung setzt jeweils unvermittelt an den Granatporphyroblasten aus, ohne die an den Grundgewebeeinschlüssen im Granat beteiligten Chloritschüppchen auch nur spurenhaft zu ergreifen. Diese Beobachtung dürfte weiterhin den sukzessiven Charakter der Biotitbildung gegenüber einer bereits vollzogenen Granatsprossung belegen.

Die Folge Chlorit-Granat-Biotit wird mit einem Temperaturanstieg in diesem Raume der Aureole in Beziehung gebracht. Die Isograden von Chlorit, Granat und braungrünem Biotit erscheinen hier in zeitlicher Folge räumlich ineinanderprojiziert. Unter mineralfaziellen Gesichtspunkten hätte sich mit diesem Temperaturanstieg annähernd ein Übergang aus der "Albit-Epidot-Hornfelsfazies" (im Sinne von Turner) (Fyfe *et al.* 1958, S. 203–205) in die "Hornblende-Hornfelsfazies" (Fyfe *et al.*, 1958, S. 205–211) vollzogen.

Die Zusammensetzung des vorliegenden Granats würde nach Abb. 12 eine *untere* Temperaturgrenze von 450–420° für seine Bildung erforderlich gemacht haben. Diese Temperaturgrenze ist nach der experimentellen Erfahrung im Bereich relativ niedriger hydrostatischer Drucke kaum registrierbar druckabhängig. Es genügt deshalb zu wissen, dass der Bildungsprozess des vorliegenden Granats aus geologischen Gründen sich mit Sicherheit grössenordnungsmässig in den Grenzen entsprechender Belastungsdrucke durch das Grundgebirge vollzogen haben wird.

Nach den hier vorgelegten experimentellen Ergebnissen besteht nach höheren Temperaturen hin, bis zu $t \sim 800°C$, keine Begrenzung in der Bildungsfähigkeit von spessartin- bis spessartin-almandinbetonten Pyralspiten. Es können demzufolge sowohl stark spessartinbetonte als auch almandin-spessartinbetonte Pyralspite bis zu einem Verhältnis von etwa $Spess_{30}Alm_{70}$ auch in der Pyroxen-Hornfelsfazies erwartet werden, wenn nur die stofflichen Voraussetzungen hierfür gegeben sind. So hatten zum Beispiel Weise und Uhlemann (1924, S. 66) tatsächlich auch im inneren Teil derselben Kontaktaureole in lokaler Verteilung

lichtbräunlichen Granat als poikiloblastische Einschlüsse in Cordierit eines glimmerreichen Cordierit-Biotit-Hornfelses feststellen können.

5. *Als gelegentlicher Gemengteil in Pegmatiten, Graniten, Ortho- und Mischgneisen.* Die Zahl der aus der Literatur bekanntgewordenen Vorkommen von spessartin-almandinbetonten Pyralspitgranaten aus Pegmatiten oder pegmatitähnlichen Gesteinen des Grundgebirges ist überaus gross. Von 51 zur Zeit im Schrifttum vorhandenen chemischen Analysen solcher Pegmatitgranate bringt Tröger (1959) ein Häufigkeitsdiagramm nach ihren Spess/Alm-Verhältnissen. Es lässt sich hierbei erkennen, dass bei einer Streuung über einen weiten Bereich zwischen (rund) $Spess_{100}Alm_0 \rightarrow Spess_{15}Alm_{85}$ eine maximale Verbreitung zwischen $Spess_{85}Alm_{15} \rightarrow Spess_{35}Alm_{65}$ vorliegt.

Nach hier vorgelegten experimentellen Ergebnissen würden unter angenommenen Temperaturbedingungen eines pegmatitischen Kristallisationsbereichs zwischen $t \sim 600$–$500°C$ oder auch etwas höheren Temperaturen* und unter Wasserdrucken bis etwa 1500 atm, nur relativ pyroparme Pyralspite mit Spess/Alm-Verhältnissen zwischen $Spess_{100}Alm_0$ und $Spess_{30}Alm_{70}$ ohne weiteres zur Ausscheidung bzw. Reaktion gelangen können. Nur für einen geringeren Teil von Pegmatitgranaten mit Verhältnissen zwischen $Spess_{30}Alm_{70}$ und $Spess_{15}Alm_{85}$ wären mit grosser Wahrscheinlichkeit höhere Drucke anzunehmen. Diese Drucke müssten *über* Belastungsdrucke einer Krustentiefe von 4–5 km hinausgehen.

Die nach höchsten Almandin- und zunehmenden Pyropgehalten hin begrenzte Aufnahmefähigkeit der Pegmatitgranate kann durchaus mit einer beschränkten Bildungsmöglichkeit granitpegmatitischer Gesteine auf die oberste Krustenregion in vermutbarem Zusammenhang stehen. Auch die vielfach angetroffenen, zum Teil wesentlich grösseren Gehalte der Pyralspitgranate aus Graniten und verwandten Gesteinen an Alm — + Pyr-Komponente gegenüber den Pegmatitgranaten fände unter diesem Aspekt eine Erklärung. Dabei würden nach den vorliegenden Experimenten allein die höheren Temperaturen des magmatischen Kristallisationsbereichs $> 600°C$ —ohne eine wesentliche Druckvermehrung *über* 1500 atm hinaus—*keine* höhere Aufnahmemöglichkeit für diese Komponenten im Pyralspit erbringen können.

Die sich fast stets durch individuelles Grössenwachstum auszeichnenden Pegmatitgranate lassen bereits hierin enge genetische Beziehungen zu den Bildungsbedingungen des wesentlichen Mineralinhalts im Pegmatitkörper erkennen. Entsprechend war auch im Experiment das Grössenwachstum durch einen vermehrten H_2O-Gehalt oder Zugabe anderer Substanzen mit Mineralisatoreigenschaften leicht günstig zu beeinflussen.

Der "Über" gemengteilcharakter des Granats in den Pegmatiten lässt für die meisten Vorkommen eine höchstens lokal erreichte Befähigung der pegmatitischen Schmelze für eine Granat*ausscheidung* annehmen.†

* Nach den experimentellen Untersuchungen von Jahns und Burnham (1958) an Schmelzen des Pegmatits von Harding, New Mexico, setzt der Kristallisationsbeginn bereits unter höheren Temperaturen ein. Dabei erwies sich der Kristallisationsbeginn als stark druckabhängig. Mit zunehmendem Druck von p_{H_2O} von 500–3000 bar sank der Kristallisationsbeginn nach den Untersuchungen von Jahns und Burnham von 850 auf 655°C.

† Eine solche Ableitung als Ausscheidungsprodukt in Schmelze stünde nicht im Widerspruch zu den seitherigen experimentellen Feststellungen mehrerer Forscher unter wesentlich höheren Temperaturen und 1 atm Druck bei Annahme eines (wahrscheinlich) kongruenten Schmelzpunktes dieses Granats.

In vielen Fällen dürfte sich die Granatentstehung innerhalb des Pegmatits eher als Reaktionsprodukt an in Auflösung begriffene, kontaminierte Grundgebirgsfragmente mit hervortretenden Mn-Gehalten anlehnen.*† Für diese Annahme würden auch einige Erfahrungen aus dem Experiment sprechen.

Noch weniger liesse sich das gelegentliche Auftreten von Spess-Alm-Granat innerhalb der rand- oder dachnahen Region etwa eines Granitplutons—auch bei Fehlen deutlicher Kontaminationserscheinungen—aus dem Stoffbestand der granitischen Schmelze selbst herleiten. In schlierigen Partien oder Einschlüssen innerhalb von leukokraten Plutoniten, metamorphen Plutonitderivaten oder Mischgneisen enthaltene Spess-Alm-Granate haben als eine weitere Möglichkeit in vielen Fällen einen eindeutigen Reliktcharakter aus einem metamorphen Altbestand gewahrt.

(b) *Almandinbetonte Granate: seine Bildung in Hornfelsen*

Die den hier durchgeführten Experimenten aus technischen Gründen auferlegte Beschränkung in der Höhe der *pt*-Kombinationen hatte zwangsläufig zu einer Begrenzung der Pyralspitsynthese gegen die Almandinecke hin (Abb. 14) geführt. Es konnte unter keiner der hier möglichen *pt*-Kombinationen erreicht werden, mehr Almandinkomponente, als dem Verhältnis von $Spess_{30}Alm_{70}$ entspricht, in dem sich bildenden Granat unterzubringen.

Ein erhöhter Einbau an Almandinkomponente liess sich gemäss Abb. 12 auch nicht durch grössere Überschüsse an Fe^{2+} im ausgehenden Gemisch erzwingen. Ebenso hätte eine Erhöhung der Reaktionstemperatur über 800°C hinaus infolge der vermuteten Nähe der Zerfallstemperatur unter so niedrigen Drucken wohl kaum den Almandineinbau noch wesentlich begünstigen können. Ob eine drastische Verringerung des H_2O-Gehalts im Reaktionsraum auf weniger als 1% unter stärkerer Berücksichtigung des Faktors "Zeit" bei den hier zur Anwendung gebrachten Bedingungen die Bildung almandinbetonter Pyralspitgranate hätte erleichtern können, sei im Augenblick noch dahingestellt.

In seiner grundlegenden experimentellen Untersuchung zur Almandinsynthese hatte Yoder (1955 a,b) den Nachweis erbracht, dass in isothermen Schnitten unter einer wesentlichen Erhöhung des hydrostatischen Druckes eine enorme Begünstigung einer Bildung der reinen Almandinkomponente angezeigt ist. Allerdings soll Almandin nach Yoder bis herab zu sehr niedrigen Drucken stabil sein. Eine Bildungsmöglichkeit von Almandin bis herunter zu sehr niedrigen hydrostatischen Drucken würde *nicht* mit dem Befund in der Natur übereinstimmen.

Es entspricht vielmehr dem verbreiteten natürlichen Befund, dass offensichtlich die relativ geringen Belastungsdrucke innerhalb von Kontaktaureolen des oberen

* So nimmt zum Beispiel auch Fermor (1909) an, dass Pegmatite in Zentralindien, die häufiger spessartinbetonte Granate als Gemengteil führen, das benötigte Mn erst aus den überdurchschnittlich manganhaltigen, paragenen Metamorphiten, die sie durchsetzen, aufgenommen haben.

† Bezeichnend für die bevorzugt einsetzende Reaktion zu Mn-Granat aus überdurchschnittlich manganhaltigem Gestein ist u.a. auch ein Beispiel, das Eckermann (1922) vom Mansjö-Berg, Helsingland aus Schweden beschrieben hat. Hier bildeten sich Alm-Spess-Pyralspit (Verhältnis: $Spess_{30}Alm_{70}$ bei sehr wenig Pyropkomponente) als Reaktionsprodukt durch Pegmatitapophysen aus dem Hauptgemengteil Knebelit des Eulysits unter Verdrängung dieses Minerals und Einbau des gesamten Mn^{2+} in das Granatgitter.

plutonischen Stockwerkes—unter Bedingungen einer unkinetischen, rein thermischen Metamorphose—aus tonhaltigen Ausgangsprodukten auch mit extrem hohen Fe-gehalten *keinen* almandinbetonten Granat entstehen lassen (V. M. Goldschmidt (1911) u.a). Die auf diese Weise gebildeten Kontaktfelse sind vielmehr gemengt aus Fe-Cordierit, Fayalit, Fe-Spinell und Magnetit (fallweise kommen Fe-Amphibol, Fe-Pyroxen oder Biotit hinzu) und lassen auch im Detail dieselben Reaktionen, die das Experiment nach den hier vorgelegten Versuchsergebnissen unter den relativ geringen hydrostatischen Drucken bis zu 1500 atm erbracht hatte.

So beschreibt Ramdohr (1927) Fe-reiche Kontaktfelse aus dem Oberharzer Diasbaszug im Bereich des Brockengranits (Harz) mit Fayalit, merklich Fe-haltigem Cordierit, Magnetit, Spinell und Biotit. Der hierbei an einzelnen Stellen zusätzlich auftretende Granat (bei Ramdohr ohne eine nähere Bestimmung als "Granat" bezeichnet) dürfte wohl nicht als "Almandin" wie Schairer und Yagi (1952) zitieren, sondern als ein andraditbetonter Granat anzusprechen sein. Ramdohr hebt ausdrücklich hervor, dass in Partien mit Cordierit der "Granat" fehlt.

Die überragende Bedeutung der Yoder' schen Untersuchung liegt insbesondere in dem erstmaligen, experimentellen Nachweis, dass sich Almandin (wohl ebenso auf almandin*betonte* Granate beziehbar) auch unter *hydrostatischen* Drucken ohne jeden Stresseinfluss bilden kann. Vielfach wurde aus dem synkinematischen Wachstum der "gedrehten" Almandinporphyroblasten in gestressten Metamorphiten und dem Ausbleiben almandinbetonter Pyralspite (bis auf gewisse, seltene Ausnahmen) in den Hornfelskontakten der Plutone diesem Gemengteil zumindest eine *Begünstigung* seiner Bildung durch Stresseinfluss zugesprochen. Es lässt sich jedoch meistens feststellen, dass dieselben kristallinen Schiefer neben gedrehten Granatporphyroblasten auch häufig zahlreiche Individuen mit völlig unverlegtem Interngefüge enthalten, also Granatporphyroblasten, die zweifellos *post*kinematisch in Bezug auf einen letzten Hauptdurchbewegungsakt gebildet sind (vgl. Matthes, 1954, Abb. 11 neben Abb. 12).

Der rapide Rückgang bis zum völligen Ausbleiben der Almandinreaktion und das Überhandnehmen von Hercynit, Fe-Cordierit und Fayalit bei Nachlassen des Druckes zwischen 7000 und 1000 bar in den Versuchen von Yoder (1955 a,b) entspricht dem Ausbleiben oder Zerfall von almandinbetonten Pyralspiten unter den relativ geringen Belastungsdrucken von Kontaktaureolen innerhalb des oberen plutonischen Stockwerkes. Nach diesem experimentellen Befund kann eine Bildung almandinbetonter Pyralspitgranate ohne Stress unter *höheren* Belastungsdrucken als 1000–2000 atm innerhalb von Kontaktaureolen eines etwas tiefer gelegenen plutonischen Stockwerkes möglich sein.

So sind aus dem Schrifttum gelegentlich pelitische "Hornfelse" mit almandinbetontem Granat bekanntgeworden, u.a. durch Flett (1912) (cit. n. Harker, 1932, S. 339), Klemm (1919), Bain (1923), Gottfried (Referat: *Neues Jb. Miner.* **2**, 535, (1930), Alderman (1935), Andreatta (1938) (cit. nach Tröger, 1959, S. 41), Stewart (1942), Harker (1954) und in jüngster Zeit insbesondere durch Seki (1957). Die beschriebenen "Hornfelse" führen neben "*Almandin*" Sillimanit *oder* Andalusit, in verschiedenen Kombinationen Cordierit, Biotit, Muscovit, Anthophyllit, Spinell (Magnetit), Plagioklas und Quarz, selten auch Korund.

Bereits A. Harker (1932, S. 329), erklärte die Entstehung von almandinbetontem Granat in pelitischen Hornfelsen aus einer thermischen Metamorphose "of deep-seated kind". Harker führt hier (S. 55) die granathaltigen Hornfelse der Kontaktaureole des Granitkörpers von Carn Chuinneag (Ross-shire) und die von Klemm (1919) beschriebenen "Granatfelse" (polymetamorphe Gneishornfelse) von Gadernheim (Odenwald) als Beispiele an.

Nach R. I. Harker (1954) kann indessen nur ein Teil des Granats des genannten pelitischen Hornfelses der Carn Chuinneag-Inchbae Region auf stressausschliessende Bildungsbedingungen unter ungewöhnlich hohen Belastungsdrucken einer periplutonischen Kontaktmetamorphose bezogen werden. Dieser Autor übersieht dabei keineswegs die Problematik, die der Beurteilung des Granats im Hinblick auf dessen genetische Zuordnung im vorliegenden Falle auferlegt ist. Der almandinbetonte Granat bildet nämlich hier einen Gemengteil in einem mehr oder weniger undeformierten (reliktisch erhalten gebliebenen) Hornfelsbereich im polymetamorph durch eine jüngere Regionalmetamorphose beeinflussten Kristallin. So ist ein Teil des Granats nach der Ansicht von R. I. Harker wahrscheinlich erst durch die jüngere, kinetisch beeinflusste Metamorphose gesprosst.

Neuerdings hat die subtile Studie von Seki (1957) über die Hornfelse der Kontaktaureole des Tôno-Granodioritmassivs (Japan) weitere, wohl die bisher zuverlässigsten Beispiele von almandinbetontem Granat aus einer periplutonischen Kontaktmetamorphose erbracht. Es scheint hier kaum noch ein Zweifel zu bestehen, dass der in diesen Hornfelsen enthaltene Granat einer almandinnahen Zusammensetzung ein syngenetisch gesprosster Bestandteil in einem ganz offensichtlich statisch(-thermisch) gebildeten Reaktionsgefüge ist.*

Nach Seki führen die granathaltigen Hornfelse der Kontaktaureole des Tôno-Granodioritmassivs unmittelbar an der Plutongrenze in einer schmalen Zone Sillimanit als typomorphen Gemengteil [Sillimanitzone Seki's] in einer geringen Entfernung vom Pluton an dessen Stelle Andalusit (zwischenliegende Bereiche mit Andalusit, der von Sillimanit verdrängt wird [Cordierit-Almandinzone Seki's]). Aus der Assoziation mit Andalusit oder Sillimanit glaubt Seki für die Bildung des almandinbetonten Granats in der Kontaktaureole des Tôno-Granodioritplutons einen im allgemeinen niedrigen hydrostatischen Druck annehmen zu müssen. Für die Entstehung desselben hält Seki vielmehr hohe Temperatur, abnorm hohe Fe- und Tonerdegehalte im Gestein bei verhältnismässig niedrigem H_2O-Druck der Metamorphose als massgebliche Voraussetzungen. Bereits Miyashiro (1953, S. 194) hatte für das Auftreten von almandinbetontem Granat in Hornfelsen hohe Temperatur und ungewöhnliche Zusammensetzung des Gesteins als Voraussetzungen wahrscheinlich gemacht.

(1) Nach den hier vorgelegten experimentellen Ergebnissen würde es unwahrscheinlich sein, dass ein almandinbetonter Pyralspit bei den sehr niedrigen hydrostatischen Drucken einer belastenden Gebirgsdecke von weniger als 3–4 km Mächtigkeit zur Bildung gelangen kann. Auch der Befund aus der Yoder'schen Almandinsynthese "the rate of reaction "(zu Almandin)" falls off rapidly below 7000

* Herr Dr. Yôtarô Seki, Department for Earth Sciences von der Saitama Universität, Urawa (Japan), stellte mir freundlichst einige Proben dieser almandinführenden Hornfelse zur Verfügung. Auch an dieser Stelle darf ich hierfür meinen ergebensten Dank zum Ausdruck bringen.

bars to nil at 1000 bars" (Yoder 1955a, S. 342) möchte wohl in diesem Sinne ausgelegt werden.*

(2) Wesentlich über die Temperaturbedingungen normaler Hornfelse hinausgehende Bildungstemperaturen für die granatführenden pelitischen Hornfelse anzunehmen, würde—wie die oben erwähnte Gleichgewichtskurve nach Yoder ablesen lässt—wiederum nur unter einer zugleich erfolgenden Zunahme des hydrostatischen Druckes Granat entstehen lassen; andernfalls läge die Zerfallsreaktion der Almandinkomponente in Spinell + Fe-Cordierit + Fayalit sehr nahe.

(3) Auch aus einer besonderen stofflichen Beschaffenheit heraus, durch abnorm hohe Fe- und Tonerdegehalte des Edukts, lässt sich das gelegentliche Auftreten von almandinbetontem Granat unter niedrigen Druckbedingungen nicht erklären, wie aus den hier vorgelegten Untersuchungsergebnissen hervorgehen dürfte.

(4) Zur Frage der Rolle des Wassers für die Almandinentstehung in den "wet and dry contact aureoles" (vgl. auch S. 58–59) hat seit Tilley (1935) insbesondere Yoder (1955c) einen bedeutsamen Beitrag geliefert. Bemerkenswert ist nach Yoder's Überlegungen, dass die Almandinkomponente unter relativ niedrigen Temperaturen ausschliesslich in einer "water-deficient region" stabil erwartet werden kann, bei höheren Temperaturen (aber noch unterhalb ihrer Zerfallstemperatur) hingegen auch bei Anwesenheit von Wasser als freier Phase.

Es ist doch wohl so, dass die einzelnen Zonen einer Kontaktaureole während des Vorganges einer vorwiegend thermisch wirkenden Kontaktmetamorphose für den leichtbeweglichen Bestandteil "H_2O" *nicht* die Rolle geschlossener Systeme spielen. Vielmehr wird hier angenommen, dass der "H_2O"-Gehalt dabei im Kontakthof in engen Beziehungen zum jeweiligen Temperaturgefälle innerhalb der Kontaktaureole bewegt wird. Hieraus dürfte sich zum Beispiel als Nebenerscheinung die verbreitete, sukzessive Umbildung von vorher gesprosstem Cordierit in die bekannten Pseudomorphosen von Chlorit oder Serizit erklären, die in den mittleren und randlichen Bereichen der meisten Kontaktaureolen innerhalb von Frucht- bzw. Knotenschiefern festzustellen ist.

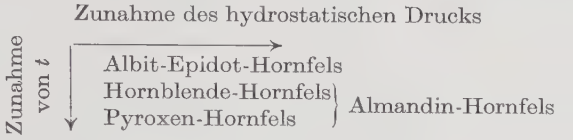
Wir können so unter den gegebenen, relativ niedrigen Temperaturen in den äusseren Teilen von Kontaktaureolen nicht die Voraussetzungen einer "water-deficient region" im Sinne von Yoder für eine Entstehung eines almandinbetonten Granats erwarten. Die kontaktnäheren Bereiche der "trockenen" Pyroxenhornfelsfazies mit ihren entsprechend höheren Temperaturen würden aber, wie gesagt, nach den oben angeführten experimentellen Ergebnissen nur unter gleichzeitig entsprechend höheren hydrostatischen Drucken eine solche Granatbildung zulassen.

Das relativ seltene Vorkommen almandinführender Hornfelse erklärt sich wohl daraus, dass tiefer gelegene Krustenanschnitte von Plutonen im wesentlichen Assimilationskontakte mit stärkeren metasomatischen Veränderungen (K^+-Mobilisation!) aufweisen, Vorgänge, die aus rein stofflichen Gründen einer Granatbildung hinderlich sein mögen.

---

* Der von Yoder mitgeteilte experimentelle Befund wird offensichtlich von ihm selbst *nicht* in dem Sinne ausgelegt. Aus dem Kurvenverlauf (Yoder, 1955c, S. 520, Fig. 6) leitet Yoder vielmehr eine Stabilität des Almandins bis herab zu 1 at Druck ab. Nach unserer Auffassung kann dieses Gebiet niedriger Drucke günstigstenfalls für Almandin den Charakter eines *meta*stabilen Existenzfeldes haben.

Der gewöhnlichen Pyroxenhornfelsfazies ist im Unterschied zu spessartin-bis spessartin-almandinbetontem Pyralspit der stark almandinbetonte Granat fremd. Im Anschluss an die von Turner (Fyfe *et al.*, 1959, S. 201–213) gegebene Faziesgliederung kontaktmetamorpher Produkte sei an dieser Stelle angeregt, unter Berücksichtigung der gelegentlichen Möglichkeit einer Hornfelsbildung unter höheren Belastungsdrucken als ~2000 atm eine *Almandinhornfels-fazies* als Subfazies zusätzlich auszugliedern:



Die Almandin-Hornfelsfazies kann zum Beispiel bei pelitischen Hornfelsen u.a. Sillimanit, aber auch Andalusit (t und (oder) vermutlich auch p etwas geringer) als fazieskritischen Gemengteil führen (Beispiele bei Klemm (1919) und insbesondere Seki (1957)).

7. Die Beziehung Spessartin-Hydrospessartin

Die hier synthetisierten Pyralspitgranate zeichnen sich – wie vorher ausführlich dargelegt worden ist – zu einem grösseren Teil durch einen bemerkenswerten Gehalt an fester gebundenem "H_2O" aus (Tabelle 3). Es wird angenommen, dass entsprechend der Reihe Grossular-Hydrogrossular eine, wenn auch etwas beschränktere, Aufnahmefähigkeit von Hydrospessartinkomponente im Spessartingitter und den spessartinbetonten Mischgliedern besteht.

Aus der Natur kennen wir hydrospessartinhaltige Granate entsprechend dem Plazolith (Hibschit) der Reihe Grossular-Hydrogrossular jedoch bisher noch nicht.

Die Aufnahmefähigkeit für Hydrospessartinkomponente im Spessartingitter war im Experiment ab 1 Gew.% H_2O in erster Linie temperaturabhängig. In einzelnen Details kam das besonders in den empfindlich reagierenden Variationsdiagrammen der Lichtbrechungen (Abb. 9) und Gitterkonstanten (Abb. 11 und 13) zum Ausdruck. Dabei war bei Bildungstemperaturen der synthetisierten Granate von $t \sim 600$°C an abwärts die grösste Aufnahmefähigkeit für die Hydrospessartinkomponente festgestellt worden. In einem Bildungsbereich zwischen $t \sim 600$ und 700°C ging dieselbe entscheidend zurück. Über 700°C gebildete Syntheseprodukte glichen in ihren nur sehr geringen Gehalten an fester gebundenem "H_2O" meistens den entsprechenden natürlichen spessartinbetonten Pyralspiten.

Im Unterschied zum Temperatureinfluss schienen andere Faktoren wie p in der hier begrenzten Höhe, ein Überschuss an reaktionsfähigem SiO_2 im ausgehenden Reaktionsgemisch oder die Höhe des H_2O-Gehalts zwischen 1 und etwa 25 Gew.% im Reaktionsraum keinen bestimmten Einfluss auf den Betrag des H_2O-Einbaus im Syntheseprodukt auszuüben. Die unterschiedlichen Ausbeuten an Granat und ein feststellbarer Einfluss der Versuchsdauer bei relativ geringen Laufzeiten beeinträchtigten hier zugegebenermassen bisweilen eine korrekte Beurteilung des Sachverhaltes aus den gewonnenen experimentellen Unterlagen.

Auch war mit der Möglichkeit gerechnet worden, dass ein Überschuss an reaktionsfähigem SiO_2 im ausgehenden Reaktionsgemisch den Eintritt der Hydrogranatkomponente zurückdrängen könnte, zumal auch die entsprechenden natürlichen Granate häufig neben freiem Quarz gebildet sind.

Der H_2O-Gehalt (Gesamtwasser aus H_2O- bzw. (OH)-Gehalt der Ausgangssubstanz + zugefügtem H_2O) im geschlossenen Reaktionsraum des Röhrchens

machte in den hier durchgeführten Versuchen im wesentlichen zwischen 1 und 25 Gew.%

$$\frac{\text{Gesamt-}H_2O\text{ (in g)}}{\text{Gewicht der Ausgangssubstanz (in g)}}$$

aus. Diese verwendeten Gehalte mögen in fast ebenso weiten Grenzen zwischen 10 und 2 % annähernd den natürlichen Verhältnissen bei mehr oder weniger beanspruchten tonigen Sedimentgesteinen der Reihe Schieferton-Tonschiefer-Phyllit entsprechen, wenn man gleichzeitig den Einfluss eines belastenden Druckes einer Gesteinsdecke zwischen 1 und 5 km Mächtigkeit auf den Porenraum mit berücksichtigt. Das "H_2O" ist hier als $(OH)^-$ oder auch $(H_3O)^+$ und H_2O in verschiedenem Grade fest in den Kristallgittern der beteiligten Mineralphasen gebunden bzw. darin untergebracht und als H_2O auf den Poren- bzw. Intergranularraum verteilt oder haftet als Oberflächenfilm den Mineralkörnern auf. Die Löslichkeit von H_2O in einer pegmatitischen Schmelze (20–30°C unterhalb der Liquidustemperatur) am Beispiel des Pegmatits von Harding, New Mexico, war bei Drucken zwischen p_{H_2O} 330–3000 bar von Burnham und Jahns (1958) auf experimentellem Wege mit nur 1,3–5,5 Gew.% befunden worden, weniger als seither für den H_2O-Gehalt solcher Restschmelzen gewöhnlich angenommen wurde.

Yoder (1952, 1955c) hat dem jeweiligen Wassergehalt metamorpher Reaktionsvorgänge–unabhängig vom bestehenden Wasserdruck (p_{H_2O})—eine entscheidende Rolle zugesprochen. Im Unterschied zum Eskola'schen Faziesprinzip, wonach stofflich etwa vergleichbare Metamorphite wie Eklogit-Amphibolit-Grünschiefer aus einer *pt*-Abhängigkeit der Metamorphose erklärt werden, ist nach Yoder (1955c, S. 505) "the coexistence of eclogite, amphibolite, and green schist · · · an example in which the mineralogy may be dependent solely on the water content." Yoder (1952, S. 569): "The conclusion is reached that the presence of an 'excess' or 'deficiency' of water vapor greatly influences the mineralogy of a metamorphic rock." Bezogen auf den Granat kommt Yoder bei diesen Betrachtungen, gestützt auf die von ihn erarbeiteten experimentellen Ergebnisse, zu dem Schluss, dass Almandin und Pyrop bei niedrigeren Temperaturen nur in einer "water-deficient region" stabil sein können. Bei höheren Temperaturen dagegen, oberhalb des Stabilitätsfeldes der "hydrous minerals", können nach Yoder diese Granate auch bei Anwesenheit von Wasser innerhalb der "excess-water region" stabil sein.

Diese vielbeachteten Folgerungen Yoder's sollten erwarten lassen, dass auch die diagnostisch empfindlich nachweisbare Beziehung Spessartin-Hydrospessartin* in der "excess-water region" (die bei den hier durchgeführten Versuchen in den meisten Fällen vorgelegen hat) ausschlaggebend vom Wassergehalt im Reaktionsraum bestimmt würde. Hingegen richtete sich der jeweilige "H_2O"-Einbau, wie gesagt, in erster Linie im wesentlichen nach der Höhe der jeweiligen Temperatur des Versuchs, im Rahmen der nach oben hin stark begrenzten hydrostatischen Drucke. Zugegebenermassen verbleibt indessen die Rolle kleiner und kleinster Wassergehalte *unter* 1 Gew.% zu klären, aus Verhältnissen, denen experimentell auch im Hinblick auf die wesentlich längeren Reaktionszeiten hier leider quantitativ nicht nachzukommen war.

* Wobei die Hydrospessartinkomponente, infolge Ausbleibens etwa von Mn-Chloriten, die Rolle der "hydrous minerals" übernommen hätte.

Ein grosser Teil des spessartinbetonten Granats der Natur ist zweifellos *unter*halb einer Temperatur von $t \sim 700°C$ gebildet worden, seine Holoblasten in Phylliten und Quarziten der epizonalen Regionalmetamorphose (vgl. auch S. 47–49) sicherlich sogar unterhalb von $t \sim 500°C$. Indessen sind entgegen den hier vorgelegten experimentellen Ergebnissen bei diesen natürlichen Granaten–soweit das aus den bis jetzt veröffentlichten chemischen Analysen hervorgeht—die Wassergehalte nur gering.*

Die Diskrepanz im "H_2O"-Gehalt von Natur- und Syntheseprodukt kann nicht gut aus einer verschiedenen Zuordnung, zu der "water-deficient region" einerseits und einer Zuordnung zur "excess-water region" (im Sinne von YODER) andererseits, erklärt werden. Eine bindende Zugehörigkeit zur "excess-water region" würde sich auch für zahlreiche natürliche Vorkommen spessartinbetonter Granate schon aus der Paragenese mit "hydrous minerals" ergeben. Der Verfasser möchte hier vielmehr den Umstand eines völlig geschlossenen Systems im Experiment gegenüber den mehr oder weniger davon abweichenden Verhältnissen in der Natur als massgeblich regelnden Einfluss zur Diskussion stellen. Wir wissen allerdings noch sehr wenig über die Wirkung eines solchen Einflusses.

Anerkennungen—Die vorgelegte Untersuchung erfuhr im Laufe von mehreren Jahren durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, eine entscheidende Förderung in namhaften Sachbeihilfen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei hierfür mein ergebenster Dank zum Ausdruck gebracht. Mein besonderer Dank gilt weiterhin den Mitarbeitern Herrn Dr. E. EBERHARD und Herrn cand. chem. H. Th. HEIMES für zahlreiche unentbehrliche Hilfeleistungen.

LITERATUR

ALDERMAN A. R. (1935) Almandine from Botallach, Cornwall. *Miner. Mag.* **24,** 42–48.

BAIN G. W. (1923) Almandite and its significance in the contact zones of the Grenville Limestone. *J. Geol.* **31,** 650–668.

BARTH T. F. W. (1957) Temperature relations of the mineral facies of metamorphic rocks. *J. Madras Univ.* B **27,** 1, 37–48.

BAUER M. (1874) Über die selteneren Krystallformen des Granats. *Z. dtsch. geol. Ges.* **26,** 119–137.

BAUMGÄRTEL B. (1911) Eruptive Quarzgänge in der Umgebung der vogtländisch-westerzgebirgischen Granitmassive. *Z. dtsch. geol. Ges.* **63,** 175–239.

BIERTHER W. und DEGENS E. (1956) Zur Geochemie hydrothermaler Erzgänge. *Neues Jb. Geol. Paläont., Abh.* **102,** 3, 329–380.

BOEKE H. E. (1914) Die Granatgruppe. *Z. Krist.* **53,** 149.

BOWEN N. L. and TUTTLE O. F. (1949) The system MgO–SiO_2–H_2O. *Geol. Soc. Amer. Bull.* **60,** 439–460.

BOYD F. R. and ENGLAND J. L. (1959) Annual Report of the Geophysical Laboratory, Washington, pp. 83–87.

BURNHAM C. W. and JAHNS R. H. (1958) Experimental studies of pegmatite genesis: the solubility of water in granitic magmas. *Progr. Annual Meet. Geol. Soc. Amer.*, 40–41.

CHRISTOPHE-MICHEL-LÉVY M. (1951) Reproduction artificielle de grenats ferromanganésifères, série almandine-spessartine. *C.R. Acad. Sci., Paris* **232,** 1953–1954.

CHRISTOPHE-MICHEL-LÉVY (1953) Reproduction artificielle de minéraux qui apparaisent dans le métamorphisme de contact du granite. *Soc. franç. Minéral. cristal.* **76,** 273–278.

* Allerdings liegen noch kaum auf zuverlässige Wasserbestimmungen gerichtete Analysen an spessartinbetonten Granaten z.B. aus Phylliten vor. SEKI (1958), Tab. 1, S. 242, zitiert nach MIYASHIRO (1957) die chemische Analyse eines spessartinbetonten Granats aus einem "spotted pelitic schist" mit immerhin 0,8 Gew.% H_2O^+.

Clarke F. W. and Washington H. F. (1924) The composition of the earth crust. U.S. Geol. Surv., Prof. Paper, 127, Washington.

Coes L. (1955) High-pressure minerals. *J. Amer. Ceram. Soc.* **38,** 298.

Cross W. (1886) On the occurrence of topaz and garnet in the lithophyses of rhyolite. *Amer. J. Sci.* **31,** 432–438.

Doelter C. und Hussak E. (1884) Synthetische Studien. *Neues Jb. Min., Geol., Paläont.* 1884, **1,** 158–177.

Eckermann H. v. (1922) The rocks and contact minerals of the Mansjö mountain. *Geol. För. Forh.* **44,** 203–404.

Eitel W. (1921) Über die polynäre Mischbarkeit der Granatminerale. *Z. Krist.* **56,** 526–531.

Fermor L. L. (1909) The manganese-ore deposits of India. *Mem. Geol. Surv. Ind.* **37,** 1–1294.

Fischer G. (1934) *Erläuterungen zu Blatt Wippra d. Geolog. Karte v. Preussen.* Nr. 2528 (2. Aufl.), 36–46, Berlin.

Fleischer M. (1937) The relation between chemical composition and physical properties in the garnet group. *Amer. Min.* **22,** 751–759.

Flint E. P., McMurdie H. F. and Wells L. S. (1941) Hydrothermal and X-ray studies of the garnet-hydrogarnet series and the relationship of the series to hydration products of Portland cement. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **26,** 13–33.

Ford W. E. (1915) A study of the relation existing between the chemical, optical and other physical properties of the members of the garnet group. *Amer. J. Sci.* 4 Ser., **40,** 33–49.

Fyfe W. S., Turner F. J. and Verhoogen J. (1959) Metamorphic reactions and metamorphic facies. *Geol. Soc. Amer. Mem.* **73,** 259.

Geller S. and Miller C. E. (1959) Substitution of Fe^{3+} for Al^{3+} in synthetic spessartite. *Amer. Min.* **44,** 665–666.

Goldschmidt V. M. (1911) Die Kontaktmetamorphose im Kristaniagebiet. *Skr. Videnskap Selsk., Christ., Mat.-naturv. Kl.* **11,** 1–483.

Goldschmidt V. M. (1920) Geologisch-Petrographische Studien im Hochgebirge des südlichen Norwegens—V. Die Injektionsmetamorphose im Stavanger-Gebiet. *Skr. Videnskap Selsk., Christ., Mat.-naturv. Kl.* **10,** 1–141.

Gorgeu A. (1883) Sur la production de la spessartine artificielle ou grenat manganésifere. *C. R. Acad. Sci., Paris* **97,** 1313–1315.

Harker A. (1932) *Metamorphism,* Methuen, London.

Harker R. I. (1954) Further data on the petrology of the Pelitic hornfelses of the Carn Chuinneag–Inchbae region, Ross-shire, with special reference to the status of almandine. *Geol. Mag.* **91,** 445–462.

Heritsch F. (1927) Studien über den Chemismus der Granate. *Neues Jb. Miner.,* Beil. Bd., Abt. A, **55,** 60–91.

Hevesy G. v., Merkel A. und Würstlin K. (1934) Die Häufigkeit des Chroms und Mangans. *Z. anorg. Chem.* **219,** 192–196.

Hietanen A. (1936) Über den Rhodonit und andere Manganminerale von Simsiö, Pohjanmaa. *Bull. Comm. géol. Finl.* **115,** 387–400.

Hietanen A. (1938) On the Petrology of Finnish Quartzites. *Bull. Comm. géol. Finl.* **122,** 1–118.

Jahns R. H. and Burnham C. W. (1958) Experimental studies of pegmatite genesis: melting and crystallization of granite and pegmatite. *Progr. Annual Meet. Geol. Soc. Amer.,* 88–89.

Kennedy G. C. (1950) Pressure-volume-temperature relations in water at elevated temperatures and pressures. *Amer. J. Sci.* **248,** 540–564.

Klemm G. (1919) Der Granatfels von Gadernheim im Odenwalde und seine Nebengesteine. *Notizbl. Ver. Erdk. Darmstadt.* Folge V, **4,** 3–32.

Kossmat F. und John C. v. (1905) Das Mangan-Eisenerzlager von Macskamezö in Ungarn. *Z. prakt. Geol.* **13,** 305–325.

Matthes S. (1954) Die Paragneise im mittleren Kritallinen Vor-Spessart und ihre Metamorphose. *Abh. hess. L.-Amt. Bodenforsch.* **8,** 1–86.

Menzer G. (1929) Die Kristallstruktur der Granate. *Z. Krist.* **69,** 300–396.

Miyashiro A. (1953) Calcium-poor garnet in relation to metamorphism. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **4,** 179–208.

Miyashiro A. (1955) Pyralspite garnets in volcanic rocks. *J. Geol. Soc. Japan* **61,** 463–470. (Japanisch mit englischem Resumé).

Miyashiro A. (1957) Chlorite of crystalline schists. *J. Geol. Soc., Japan* **63,** 1–8.

Müller H. (1891) Über Contacterscheinungen am Glimmerschiefer der Schneekoppe. *Z. dtsch. geol. Ges.* **43,** 730–733.

Nockolds S. R. and Allen R. (1954) The geochemistry of some igneous rock series—II. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **5,** 245–285.

Pabst A. (1937) The crystal structure of plazolite. *Amer. Miner.* **22,** 861–868.

Pabst A. (1938) Garnets from vesicles in rhyolite near Ely, Nevada. *Amer. Miner.* **23,** 101–103.

Paraskevopoulos G. M. (1958) Die Entstehung der Manganlagerstätten auf der Insel Paros, Griechenland. *Neues Jb. Mineral. Abh.* **90,** 367–380.

Phillips F. C. (1928) Metamorphism in the Upper Devonian of N. Cornwall. *Geol. Mag.* **65,** 541–556.

Pustowaloff L. W. (1955) Über sekundäre Veränderungen der Sedimentgesteine. *Geol. Rundsch.* **43,** 535–550.

Ramberg H. (1952) *The Origin of Metamorphic and Metasomatic Rocks.* University of Chicago Press, Chicago.

Ramdohr P. (1927) Die Eisenerzlager des Oberharzer Diabaszuges und ihr Verhalten im Bereich des Brockenkontakts. *Neues Jb. Min., Geol., Paläont.* Beil. Bd. **55,** 333–392.

Rankin G. A. and Merwin H. E. (1918) The ternary system MgO–$Al_2O_3SiO_2$. *Amer. J. Sci.* 4th Ser., **44,** 301–325.

Rosenbusch-Osann. (1923) *Elemente der Gesteinslehre* (4. Aufl.) S. 587, 593, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.

Roy D. M. and Roy R. (1955) Synthesis and stability of minerals in the System MgO–Al_2O_3–SiO_2–H_2O. *Amer. Miner.* **40,** 147–178.

Roy R. (1956) Aids in hydrothermal experimentation II. Methods of making mixtures for both "dry" and "wet" phase equilibrium studies. *J. Amer. Ceram. Soc.* **39,** 145–146.

Roy R. and Tuttle O. F. (1956) Investigations under hydrothermal conditions. *Physics and Chemistry of the Earth* Vol. I, pp. 146, 147, 166. Pergamon Press, London.

Roy D. M. and Roy R. (1957) System CaO–Al_2O_3–SiO_2–H_2O—VI. The grossularite-$3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6H_2O$ join. *Progr. Annual Meet. Geol. Soc. Amer.,* 118–119.

Schairer J. F. and Yagi K. (1952) The system FeO–Al_2O_3–SiO_2. *Amer. J. Sci.* Bowen vol. **250,** 471–512.

Schmäh H. (1946) Einfache Darstellung von gut durchgebildetem Bayerit. *Z. Naturf.* **1,** 323–324.

Seki Y. (1957) Petrological study of hornfelses in the central part of the median zone of Kitakami Mountainland, Iwate Prefecture. *Sci. Rept. Saitama Univ.,* Ser. B., II, **3,** 307–361.

Seki Y. (1958) Glaucophanic regional metamorphism in the Kanto Mountains, Central Japan. *Japan J. Geol. Geogr.* **29,** 233–258.

Skinner B. J. (1956) Physical properties of end-members of the garnet group. *Amer. Min.* **41,** 428–436.

Snow R. B. and McCaughey W. J. (1942) Equilibrium studies in system FeO–Al_2O_3–SiO_2. *J. Amer. Ceram. Soc.* **25,** 151–160.

Snow R. B. (1943) Equilibrium relationship on the liquidus surface in part of the MnO–Al_2O_3–SiO_2 system. *J. Amer. Ceram. Soc.* **26,** 11–20.

Sriramadas A. (1957) Diagrams for the correlation of unit cell edges and refractive indices with the chemical composition of garnets. *Amer. Min.* **42,** 294–298.

Stewart F. H. (1942) Chemical data on a silica-poor argillaceous hornfels and its constituent minerals. *Miner. Mag.* **26,** 260–266.

Stockwell C. H. (1927) An X-ray study of the garnet group. *Amer. Min.* **12,** 327–344.

Tilley C. E. (1923) Petrology of the metamorphosed rocks of the Start Area. Quart. J. *Geol. Soc. London* **79,** 172.

Tilley C. E. (1926) On garnet in pelitic contact-zones. *Miner. Mag.* **21,** 47–50.

Tilley C. E. (1935) Metasomatism associated with greenstone-hornfelses of Kenidjack and Bottallack, Cornwall. *Miner. Mag.* **24,** 181–202.

Tröger E. (1959) Die Granatgruppe: Beziehungen zwischen Mineralchemismus und Gesteinsart. *Neues Jb. Miner. Abh.* **93,** 1–44.

Weise E. und Uhlemann A. (1924) *Erläuterungen zur Geologischen Karte von Sachsen.* Bl. Ölsnitz-Bergen, 2. Aufl, S. 63, 66–70, 143. Leipzig.

Wentorf R. H. (1956) The formation of Gore Mountain garnet and hornblende at high temperature and pressure. *Amer. J. Sci.* **254,** 413–419.

Williams A. F. (1932) *The Genesis of the Diamond.* London.

Winchell A. N. (1951) *Elements of Optical Mineralogy* (4th. Ed.) Vol. II, pp. 483–489. New York.

Winkler H. G. F. (1957) Experimentelle Gesteinsmetamorphose—I. Hydrothermale Metamorphose karbonatfreier Tone. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **13,** 42–69.

Wolff Th. v. (1942) Methodisches zur quantitativen Gesteins- und Mineral-Untersuchung mit Hilfe der Phasenanalyse. *Min. petr. Mitt.* **54,** 1–122.

Wright W. J. (1938) The composition and occurrence of garnets. *Amer. Min.* **23,** 436–449.

Yoder H. S. (1950) Stability relations of grossularite. *J. Geol.* **58,** 221–253.

Yoder H. S. and Keith M. L. (1951) Complete substitution of aluminium for silicon: the system $3MnO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3SiO_2$–$3Y_2O_3{\cdot}5Al_2O_3$. *Amer. Miner.* **36,** 519–533.

Yoder H. S. (1952) The $MgO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}SiO_2{\cdot}H_2O$ system and the related metamorphic facies. *Amer. J. Sci.* Bowen Vol., 569–627.

Yoder H. S. (1955a) Almandite garnet stability range. *Amer. Miner.* **40,** 342.

Yoder H. S. (1955b) Annual Report of the Geophysical Laboratory, Washington, pp. 97–99.

Yoder H. S. (1955c) Role of water in metamorphism. The crust of the earth. *Geol. Soc. Amer. special paper* **62,** 505–524.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1961, Vol. 23, pp. 295 to 299. Pergamon Press Ltd. Printed in Northern Ireland

GEOCHEMICAL NOTES

Note on the formation of spherical aragonitic bodies in the presence of bacteria from the Bahama Bank

A SIMPLE experiment was conducted to determine whether the presence of bacteria from the oolitic deposits of the Bahama Bank had an effect on the precipitation of carbonates from sea water under aerobic conditions. A sample of 350 ml of aged millipore filtered sea water from the Gulf of Mexico (containing less than 1 p.p.m. organic matter), fortified with 0·1 per cent sodium nitrate, as a nitrogen source, was added to 500 ml Erlenmeyer flasks. The flasks and water were sterilized in an autoclave, cooled and 2 ml of 10 per cent sodium bicarbonate added to each flask. Two flasks were inoculated with 5 ml of washings from an oolite sample collected from the Bahama Bank. One flask served as a sterile control. The pH of the sea water after treatment was 8·5. The flasks were incubated at room temperature in the dark.

After 1 month small bodies started to appear on the bottom of each flask. The bodies continued to grow slowly and were harvested after the end of 1 year. The pH remained above 8 throughout the incubation. Phase microscopic examination of the water in the flasks indicated that rod-shaped bacteria were still actively motile in the inoculated water. The bottom of the sterile control had a few filaments of fungi but was otherwise sterile. The precipitate was removed, dried and the weight recorded as follows:

sterile control	0·076 g
inoculated A	0·105 g
inoculated B	0·175 g

X-ray examination of the precipitate indicated that the material was aragonite. The precipitate, examined by phase microscopy, had a definite crystalline structure as shown in the photomicrographs in Fig. 1. The precipitate in the sterile control consisted of aragonite crystals parallelly arranged in sheaves or bundles (Fig. 1a). Occasionally the sheaves were crossed giving a Maltese cross effect. The crystalline arrangement in the material from the inoculated flasks (Fig. 1b and c) was quite different. The crystals were in a radiate globular form in which the centres were or were not of concentric design and spherical. The small spherical centres were 20 μ in diameter whereas the entire radial structures were from 70 to 80 μ in diameter. The concentric bodies were much more resistant to breakage whereas the crystals could easily be broken off. The microscope fields from both inoculated and sterile samples contained many individual and small groups of the crystals.

The formation of aragonite spherules in alkaline sea water and by bacterial activity (MONAGHAN and LYTLE, 1956) is known. MONAGHAN and LYTLE, whose spherules were not similar to those shown in this paper, used a nutrient medium which could have acted, through decomposition, as a continual source of carbon dioxide. KORNICKER and I (in unpublished results) have shown that carbonates are precipitated around decaying fishes in sediments from the CO_2 of decomposition.

It is difficult to visualize what has happened to the carbonate system in the presence of the bacteria. There was not enough organic matter to provide an appreciable amount of carbon and therefore the bacteria must have obtained their carbon from carbon dioxide or

bicarbonate. Carbon is an essential element for growth and activity. At a pH of 8 carbon dioxide is in equilibrium providing small quantities which could be taken up by the bacteria. However, carbon dioxide must have been produced during respiration and, in these steady-state cultures, growing slowly during the long incubation period, the carbon dioxide produced must have equalled that consumed. Even if all the carbon in the system were precipitated carbonate, the bacteria would have a mechanism by which they could obtain microamounts of carbon, enough to keep them going. Abrupt changes in the carbonate system certainly could not have occurred in the experimental condition described. One can assume that carbonate was precipitating from both flasks at a fairly constant rate. The difference in carbonate between the control and inoculated flasks could be within the experimental error and probably controlled by crystal formation sites on the glass surface. One possible explanation for the difference in crystal formation may be due to the presence of micro-amounts of organic matter which is constantly oozing from living cells. Mono- or poly-molecular layers of this organic matter on the surface of the crystals during formation could alter the mechanism of structure formation.

These preliminary results indicate that bacteria may remain alive and active in a steady state for long periods of time and may have some influence on aragonite crystal growth. More questions have been posed by these results than have been answered. However, as time will not permit a full investigation to explain the results, it was thought that this paper may prove stimulating to other workers in the field.

Acknowledgement is given to Dr. L. Kornicker, Office of Naval Research, Chicago Branch who collected the oolite samples and to Dr. E. Jonas of the University of Texas Geology Department, who conducted the X-ray analyses.

C. H. Oppenheimer

Institute of Marine Science
University of Texas, Port Aransas

Reference

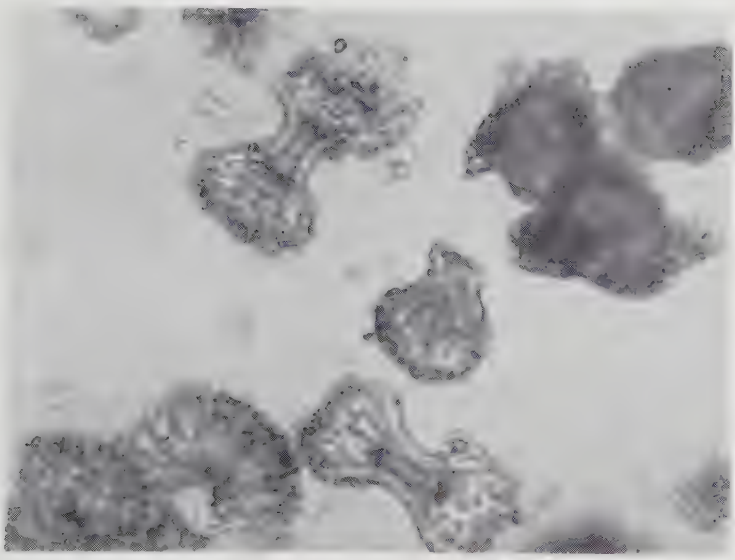
Monaghan P. H. and Lytle M. A. (1956) *J. Sed. Pet.* **26**, 111.

Values for trace elements in G–1 and W–1 with neutron activation analysis

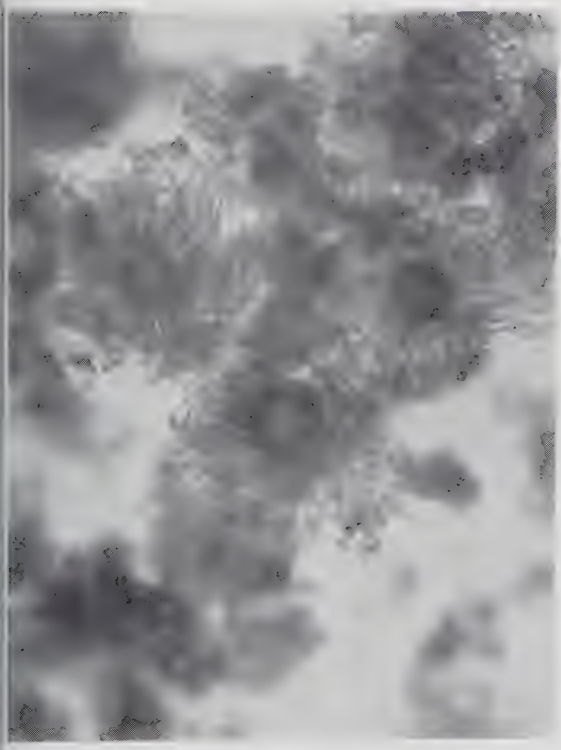
On a world-wide basis a large number of papers have appeared on G–1 and W–1 as inter-laboratory rock standards for major and minor elements. The data to early 1960 have been summarized in U.S. Geol. Survey Bull. 1113. It is advisable to extend the list of elements and to supplement new values based on independent determinations, although many determinations are available at this time; there are however rather scant determinations available for the elements, for which spectrochemical or colorimetric methods are applicable with difficulty. After the first Japanese research reactor (JRR-1) was put into operation, we have continued the investigation on the distribution of traces of elements in rocks, sediments and meteorites using the method of radioactivation.

Our estimates for traces in G–1 and W–1 are listed in Table 1. The methods for radioactivation analyses will not be given here, since, it is proper to publish a more detailed account elsewhere.

Europium and samarium have not heretofore been estimated in G–1 and W–1 and the respective values of 11 and 5·1 p.p.m. for samarium and 0·8 p.p.m. for europium in G–1 are the first available on these rocks, although the europium value merely indicates the



(a)



(b)

(c)

Fig. 1. Photomicrographs of material from (a) sterile control flask, (b and c) inoculated flasks (4 mm = 0·01 μ).

Table 1. Trace element content of the granite, G–1 and the diabase, W–1 (neutron activation analysis)

	G–1 (p.p.m.)	W–1 (p.p.m.)
Sc	2·5, 2·6, 3·0 (av. 2·7)	28, 37, 38 (av. 34)
Cu	16*	120*
As	0·64, 0·67, 0·69 (av. 0·67)	1·9, 2·2, 2·4 (av. 2·2)
Sb	0·20, 0·30, 0·34 (av. 0·28)	0·74, 1·0, 1·1 (av. 0·95)
La	95, 120, 150 (av. 122)	27
Sm	9·7, 10, 12 (av. 11)	5·1
Eu	(0·8)†	n.d.‡
Au	n.d.‡	0·0045, 0·0048, 0·0054 (av. 0·0049)
U	2·1, 3·2 (av. 2·7)	0·28

* Values obtained spectrochemically are as follows:
G–1 7, 10, 13 (av. 10).
W–1 105, 114, 120, 122, 124, 125 (av. 118).

† This value is merely approximate, because of the uncertainty in tracing the decay curve of short-lived Eu^{152} ($t_{1/2}$-9·2 hr) from mixtures of independently decaying lanthanide activities.

‡ Not determined.

correct order of magnitude. For comparison, previous determinations are listed together with our estimate on the basis of average figures.

	G–1	W–1
Sc (p.p.m.)		
Range previously reported	1–4	15–70
Recommended value by Ahrens and Fleischer (1960)	4	43
Kemp and Smales (1960) (neutron activation)	2·8	34·0
This work	2·7	34·3
Cu (p.p.m.)		
Range previously reported	5–25	44–171
Recommended value by Ahrens and Fleischer (1960)	13	110
Smales *et al.* (1957) (neutron activation)	9·5	112
This work: activation	16	120
Spectrochemical	10	118
As (p.p.m.)		
Onishi and Sandell (1955a) (colorimetric)	1·0	1·8
This work	0·67	2·2
Sb (p.p.m.)		
Ward and Lakin (1954) (colorimetric)	0·6	1·2
This work	0·28	0·95
La (p.p.m.)		
Range previously reported	60–430	26–32
Recommended value by Ahrens and Fleischer (1960)	150	30
This work	122	27
Au (p.p.m.)		
Vincent and Crocket (1960) (activation)	0·0045	0·0084
This work	—	0·0049
U (p.p.m.)		
Smales and Hamilton (1957) (activation)	3·4	0·50
Ahrens and Fleischer (1960)	3·7	0·52
This work	2·7	0·28

With respect to gold in W–1, antimony in G–1 and uranium in W–1, the values involve the differences by a factor of approximately 2. Because of the few determinations (except for uranium) available on these elements, little can be stated on the significance of the differences.

Table 2 lists the content of scandium, arsenic, copper, and antimony in two composite

Table 2. Scandium, copper, arsenic, antimony in two Japanese composite samples

	Granite (p.p.m.)	Basalt (p.p.m.)
Sc	2·3	32
Cu	11	54
As	4·3	0·77
Sb	0·24	0·038
Sb/As	0·055	0·049

samples, including, respectively, twenty and seven Japanese granitic and basaltic rocks. All determinations are arrived at using the method of radio-activation analysis.

Sandell and Onishi (1955a, b) have estimated arsenic and antimony in materials of geochemical interest, and have given a review of earlier work. The averages of both elements for granitic and basaltic rocks are summarized as follows:

	Granitic rocks (p.p.m.)	Basaltic rocks (p.p.m.)
As	1·5	2·0
Sb	~0·2	0·1 ~ 0·2

The values given in Table 2 appear to indicate more arsenic in Japanese granitic rocks and less arsenic and antimony in the rocks, but no positive conclusion has been arrived at to account for their differences, because of the unsatisfactory use of composites.

Acknowledgement—The authors are indebted to Dr. M. Fleischer for his reading of the manuscript and several suggestions.

Department of Chemistry
Faculty of Science
Tokyo University of Education
Koishikawa
Tokyo, Japan

Hiroshi Hamaguchi, Rokuro Kuroda,
Kenji Tomura, Masumi Osawa,
Kenju Watanabe, Naoki Onuma,
Tsutomu Yasunaga, Kyoichi Hosohara
and Tadashi Endo

References

Ahrens L. H. and Fleischer M. (1960) Report on trace constituents in granite G -1 and diabase W–1. *U.S. Geol. Survey Bull.* 1113 83–111.

Kemp D. M. and Smales A. A. (1960) Neutron activation results for vanadium and scandium in G–1 and W–1. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **18**, 149–150.

Onishi H. and Sandell E. B. (1955a) Geochemistry of arsenic. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **7**, 1–33.

Onishi H. and Sandell E. B. (1955b) Notes on the geochemistry of antimony. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **8**, 213–221.

Smales A. A. and Hamilton E. (1957) *Physics and Chemistry of the Earth* Vol. 2, p. 42. Pergamon Press, Oxford.

Smales A. A., Mapper D. and Wood A. J. (1957) The determination, by radioactivation, of small quantities of nickel, cobalt, and copper in rocks, marine sediments, and meteorites. *Analyst* **82,** 75–88.

Stevens R. E., Niles W. W., Chodos A. A., Filby R. H., Leininger R. K., Ahrens L. H., Fleischer M. and Flanagan F. J. (1960) Second report on a co-operative investigation of the composition of two silicate rocks. *U.S. Geol. Survey Bull.* 1113, 1–126.

Vincent E. A. and Crocket J. H. (1960) Studies in the geochemistry of gold—II. The gold content of some basic and ultrabasic rocks and stone meteorites. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **18,** 143–148.

Ward F. N. and Lakin H. W. (1954) Determination of traces of antimony in soils and rocks. *Analyt. Chem.* **26,** 1168–1173.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1961, Vol. 23, pp. 300 to 301. Pergamon Press Ltd. Printed in Northern Ireland

BOOK REVIEWS

Gmelin-Institut, Clausthal-Zellerfeld: **Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie** (8.Auflage). System Nummer 5: **Fluor**. Ergänzungsband, 1959. 258 S. mit 31 Figuren, Kartoniert DM 145,—, Ganzleinen DM 150,—. System Nummer 45: **Germanium**. Ergänzungsband, 1958. 576 S. mit 290 Figuren, Kartoniert DM 359,—,Ganzleinen DM 364,—. System Nummer 43: **Hafnium** Ergänzungsband, 1958. 23 S. mit 1 Figur, Kartoniert DM 19,—, Ganzleinen DM 24, —. System Nummer 42: **Zirkonium**, 1958. 448 S. mit 57 Figuren, Kartoniert DM 280,—, Ganzleinen DM 285,—.

Die vorliegenden Ergänzungsbände zeigen den grossen Fortschritt der Geochemie in den letzten Jahrzehnten. Der Hauptband Fluor ist 1926 erschienen, der Hauptband Germanium 1931 und der Hauptband Hafnium 1941. Der Teil "Vorkommen" ist beim Ergänzungsband Fluor von 12 Seiten auf 66 Seiten angewachsen, beim Germanium von 6 auf 27, während dem Vorkommen des Hafniums statt einer jetzt 5 Seiten gewidmet sind. Der Teil "Vorkommen" ist wie bei den anderen Bänden gegliedert in ausserirdisches und irdisches Vorkommen, im irdischen Vorkommen in Geochemie, topographische Übersicht und Mineralien.

Die Literatur ist, soweit der Referent es durch Stichproben beurteilen kann, recht vollständig berücksichtigt worden, bis etwa zum Jahre 1957. Besonders beim Fluor, für das der Referent selbst im Jahre 1956 die Daten zu sammeln versucht hat, konnte er feststellen, dass ausser seinen Daten noch viele andere, die ihm entgangen waren, angeführt worden sind.

Der Band Zirkonium erscheint zum ersten Mal. In ihm umfasst der "Vorkommens"-Teil 49 Seiten. Auch hier ist die vorhandene Literatur sehr vollständig aufgeführt, z.B. über die Rolle des Minerals Zirkon für die Deutung metamorpher Schichten. Auch die nicht leicht zugängliche Literatur über die brasilianischen Vorkommen ist recht vollständig aufgeführt. Bei der Frage des Transports des Zirkoniums hätte vielleicht auch noch die Arbeit von D. Carroll, "weatherability of zircon", *Sedimentary Petrology*, June 1953, S.106–116, angeführt werden können. Im Zirkonium-Band, wie auch in anderen Bänden des Handbuches, wird der Geochemiker mit Vorteil den Teil "Verbindungen des Zirkoniums" benutzen. Hier findet er häufig wertvolle Hinweise für geochemische Fragen.

Bei allen vier besprochenen Bänden ist neu, dass ein deutschenglisches Inhaltsverzeichnis beigegeben ist und ab 1959 (Ergänzungsband Fluor) auch englische Marginalien im Text beigegeben sind. Das ist sicher für viele ausländische Benutzer von Vorteil.

Alle vier Bände sind für den Geochemiker eine Fundgrube von wichtigen Angaben.

C. W. Correns

U.S. Geological Survey Research 1960: *U.S. Geol. Survey Prof. Paper* 400-*A*. Synopsis of geologic results, prepared by members of the Geologic Division under the direction of V. E. McKelvey, 1960. 136 pp., $1.00; *U.S. Geol. Survey Prof. Paper* 400-*B*. Short papers in the geological sciences, 1960. 515 pp., $4.25.

This two-volume report by the U.S. Geological Survey summarizes the Geological Division's work in progress during the fiscal year 1960. It represents a new effort to solve the problem of releasing promptly the most significant results of Survey work. Part A, in synopsis form, highlights their findings in the following fields: mineral resources; exploration and mapping

techniques; geologic problems in engineering and public health; regional geology; foreign investigations; geologic processes and principles (including geophysics, geochemistry, petrology, and isotope geology); and laboratory techniques. This comprehensive summary (seventy-three pages) enables geologists to keep abreast of current Survey findings in a minimum time.

A most helpful feature of Part A is a listing of investigations in progress, indexed under regional or topical investigations as is most appropriate for the study. Particularly useful is the indication of projects that involve geologic mapping and whether the scale of mapping is less than, or greater than, a mile to the inch. Unfortunately no information is given as to the status of investigations; the listing includes projects in initial stages and those temporarily recessed as well as projects with final reports nearing publication. Part A also contains a list of Geologic Division publications that bear dates between July 1959 and June 1960. These are cross-indexed by authors and subjects.

Part B contains 232 brief articles on current activity under the aforementioned headings. These papers are of two kinds: some serve as announcements of new discoveries or observations on problems of limited scope, others summarize the most significant conclusions of extensive investigations. Almost half of the articles pertain to regional studies in the United States, Alaska, Hawaii, Puerto Rico, Pacific Islands, and Antartica, the majority of them (fifty-eight reports) dealing with the geology of western contiguous United States. The section on mineralogy, geochemistry, and petrology contains twenty articles on such subjects as clay mineralogy, evaporites, geochemical investigation of molybdenum, metamorphism, and synthetic mineral studies. Under the heading of analytical and petrographic methods are, among others, reports on element determinations, spectrophotometric methods, and spectrochemical analyses.

In most cases the treatment of articles in Part B is necessarily brief; many papers appear as little more than expanded abstracts, necessitating correspondence with individual authors if more detailed information is desired. Illustrations are plentiful, however, and this greatly enhances the usefulness of these reports.

All in all, *Professional Paper* 400 serves its purpose, to make available current research of the U.S. Geological Survey to other geologists. The Survey regards this publication as an experiment, and if well received, they hope it may be expanded to include results of other Divisions of the Geological Survey, and be issued annually. This experiment appears to be a good one, and should be well received. It will be particularly meritorious if it tends to expedite, and not delay or preclude, final publication of completed Survey projects.

ROBERT E. BOYER

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1961, Vol. 23, p. 302. Pergamon Press Ltd. Printed in Northern Ireland

Papers to be published in future issues

P. K. KURODA: The time interval between nucleosynthesis and the formation of the earth
HEINZ STAUFFER: Primordial argon and neon in carbonaceous chondrites and ureilites
H. G. F. WINKLER and H. VON PLATEN: Experimentelle Gesteinsmetamorphose—IV
F. WLOTZKA: Untersuchungen zur Geochemie des Stickstoffs
H. G. F. WINKLER and H. VON PLATEN: Experimentelle Gesteinsmetamorphose—V
J. R. DUFFY, N. O. SMITH and B. NAGY: Solubility of natural gases in aqueous salt solutions—I
M. E. LIPSCHUTZ and E. ANDERS: The record in the meteorites—IV
A. E. RINGWOOD: Chemical and genetic relationships among meteorites
W. HUNTER and D. W. PARKIN: Cosmic dust in tertiary rock and the lunar surface
K. K. TUREKIAN and M. H. CARR: Chromium cobalt and strontium in some Bureau of Standards rock reference samples
E. L. FIREMAN and G. A. KISTNER: The nature of dust collected at high altitudes
J. C. COBB and J. L. KULP: Isotopic geochemistry of uranium and lead in the Swedish kolm and its associated shale
M. A. TAMERS, J. J. STIPP and J. COLLIER: High sensitivity detection of naturally occurring radiocarbon
C. D. KEELING: The concentration and isotopic abundance of carbon dioxide in rural and marine air
C. D. KEELING: A mechanism for cyclic enrichment of carbon 12 by terrestrial plants
S. K. EL WAKEEL and J. P. RILEY: Chemical and mineralogical studies of fossil red clays from Timor
NGSIEW KEE and C. BLOOMFIELD: The solution of some minor element oxides by decomposing plant materials
H. BAADSGAARD, J. LIPSON and R. E. FOLINSBEE: The leakage of radiogenic argon from sanidine
E. R. DUFRESNE and S. K. ROY: A new phosphate mineral from the springwater pallasite
U. COLOMBO and G. SIRONI: Geochemical analysis of Italian oils and asphalts
C. DAKSHINAMURTI and D. P. MITAL: Soil acidity and microelement status
F. T. MANHEIM: A geochemical profile in the Baltic Sea
M. PINTA and C. OLLAT: Recherches physico-chimiques des elements-traces dans les sols tropicaux—I
A. E. RINGWOOD: Silicon in the metal phase of enstatite chondrites and some geochemical implications
J. J. W. ROGERS and P. C. RAGLAND: Variation of thorium and uranium in selected granitic rocks
S. K. EL WAKEEL and D. J. RILEY: Chemical and mineralogical studies of deep-sea sediments
F. S. GRIMALDI and I. A. BREGER: Niobium content of soils from West Africa
P. HERMAN and A. HUBAUX: Mechanical handling of geochemical data
V. BUCHWALD: The iron meteorite "Thule", North Greenland
I. CARMICHAEL and A. MACDONALD: The geochemistry of some natural acid glasses from the North Atlantic tertiary volcanic province
L. H. AHRENS and R. A. EDGE: The K/C's ratio in some basic rocks
M. BLUMER and G. S. OMENN: Fossil porphyrins. Uncompleted chlorins in a triassic sediment
L. O. NICHOLAYSEN, A. J. BURGER and W. R. LIEBENBERG: Evidence for the extreme age of certain minerals from the Dominion Reef conglomerates and the underlying granite in the western Transvaal
A. J. BURGER, L. O. NICHOLAYSEN and J. W. L. DE VILLIERS: Lead isotopic compositions of galenas from the Witwatersrand Orange Free State and their relation to the Witwatersrand and Dominion Reef uraninites

INFORMATION FOR CONTRIBUTORS

I. GENERAL

1. Papers on *geochemistry* should be submitted to the appropriate Executive Editor—Prof. L. R. WAGER for papers from the United Kingdom and British Commonwealth and for papers in English from Europe; PROF. C. W. CORRENS for papers in German or French; Prof. E. INGERSON for papers from the American continents. Papers submitted for publication will naturally be judged from the standpoint of scientific originality and novelty. Technical details of apparatus used in scientific investigation can, however, be presented in brief notes. Critical comments or preliminary results requiring early publication should be submitted as letters to the editors. Where possible, letters should be confined to 500 words. The preparation of progress reports and review articles will be invited by the editors from time to time. The journal appears as independent and complete numbers, which are combined into volumes of about 300 pages.

2. Only papers which have not been previously published can be accepted. Authors must agree not to publish elsewhere a paper submitted to and accepted by *Geochimica et Cosmochimica Acta*.

3. Fifty reprints of each paper are provided free. Additional copies can be purchased if ordered at the time the first proofs are returned. A reprint order form will accompany first proofs.

II. SCRIPT REQUIREMENTS

1. Scripts must be written in one of the three official languages—English, French or German.

2. The script should be typed (not a carbon copy). The text must be ready for printing and should be carefully checked for errors. Authors will receive proofs for correction. The original script plus two copies will assist in expediting publication.

3. Illustrations should accompany the script mounted on separate sheets. Line diagrams that require to be redrawn should include all relevant details. Half-tone illustrations should be restricted to the minimum necessary. Photographs should be enlarged sufficiently to permit their clear reproduction and if words or numbers appear on them, two copies should be sent, one clearly printed and the other without inscription. All illustrations should be provided with descriptive legends, which should be given on a separate sheet. Any lettering on diagrams—other than Greek letters, symbols, etc.—should be stencilled and should be sufficiently large and bold to permit reproduction when the diagram has been reduced to a size suitable for inclusion in the journal.

4. References in the text should be given by quoting the authors name and year of publication, i.e. AHRENS (1952). *Full references should be listed at the end of each paper, in alphabetical order, in the following manner*

AHRENS, L. H. (1952). The use of ionization potentials—I. Ionic radii of the elements. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **2**, 155–169.

and should include the full title of the article, standard abbreviated title of the journal, year, volume number and inclusive page numbers.

5. The text of articles submitted should be concise and in a readily understandable style. The technical description of the methods used should only be given in detail when such methods are new. The essential contents of each paper should be briefly recapitulated in an abstract in English. Such an abstract, may however, be submitted by the author in the language of the original typescript for translation into English by the editorial staff.

6. To conserve space, authors are requested to mark less important portions of the paper (such as description of methods, record of experimental results, etc.) for printing in smaller type.

7. Indices of refraction should be denoted by the symbols α, β, γ, ω, ε, n, and vibration directions by X, Y, Z, O and E.

Pergamon Press are also publishers of the following Journals.

JOURNAL OF NUCLEAR ENERGY (*including* THE SOVIET JOURNAL OF ATOMIC ENERGY*). PART A: REACTOR SCIENCE; PART B: REACTOR TECHNOLOGY; PART C: PLASMA PHYSICS — ACCELERATORS — THERMONUCLEAR REACTORS
HEALTH PHYSICS (*The Official Journal of the Health Physics Society*)
JOURNAL OF INORGANIC AND NUCLEAR CHEMISTRY
TETRAHEDRON (*The International Journal of Organic Chemistry*)
TALANTA (*An International Journal of Analytical Chemistry*)
INTERNATIONAL JOURNAL OF APPLIED RADIATION AND ISOTOPES
BIOCHEMICAL PHARMACOLOGY
ARCHIVES OF ORAL BIOLOGY
* BIOPHYSICS
* JOURNAL OF MICROBIOLOGY, EPIDEMIOLOGY AND IMMUNO-BIOLOGY.
* PROBLEMS OF HEMATOLOGY AND BLOOD TRANSFUSION
* PROBLEMS OF VIROLOGY
* PROBLEMS OF ONCOLOGY
* SECHENOV PHYSIOLOGICAL JOURNAL OF THE U.S.S.R.
* PAVLOV JOURNAL OF HIGHER NERVOUS ACTIVITY
* ELECTRIC TECHNOLOGY, U.S.S.R.
* RADIO ENGINEERING
* RADIO ENGINEERING AND ELECTRONICS
* TELECOMMUNICATIONS
* PHYSICS OF METALS AND METALLOGRAPHY
* THE ABSTRACTS JOURNAL OF METALLURGY
* APPLIED MATHEMATICS AND MECHANICS
CHEMICAL ENGINEERING SCIENCE
JOURNAL OF ATMOSPHERIC AND TERRESTRIAL PHYSICS
PLANETARY AND SPACE SCIENCE
ANNALS OF THE INTERNATIONAL GEOPHYSICAL YEAR
SPECTROCHIMICA ACTA
JOURNAL OF THE MECHANICS AND PHYSICS OF SOLIDS
ACTA METALLURGICA
(*for the Board of Governors of Acta Metallurgica*)
INTERNATIONAL JOURNAL OF THE PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS
DEEP-SEA RESEARCH
JOURNAL OF NEUROCHEMISTRY
JOURNAL OF PSYCHOSOMATIC RESEARCH
JOURNAL OF INSECT PHYSIOLOGY
INTERNATIONAL JOURNAL OF AIR POLLUTION
INTERNATIONAL ABSTRACTS OF BIOLOGICAL SCIENCES
(*for Biological and Medical Abstracts Ltd.*)
RHEOLOGY ABSTRACTS
VACUUM
OPERATIONAL RESEARCH QUARTERLY
ANNALS OF OCCUPATIONAL HYGIENE
ELECTROCHIMICA ACTA
JOURNAL OF CHILD PSYCHOLOGY AND PSYCHIATRY
JOURNAL OF SMALL ANIMAL PRACTICE
SOLID-STATE ELECTRONICS
INTERNATIONAL JOURNAL OF MECHANICAL SCIENCES

* *Translations of Russian journals published on behalf of the Pergamon Institute, a division of Pergamon International Corporation*

Leaflets giving further details and subscription rates of each of these journals are available on request

3 JUL 61 IN

THE GEOCHEMICAL SOCIETY

OFFICERS

Tom F. W. Barth, President
Harold C. Urey, Vice-President

Konrad B. Krauskopf, Secretary
George T. Faust, Treasurer

COUNCILLORS

E. F. Osborn, 1958–1960
H. G. Thode, 1958–1960
Albert E. J. Engel, 1959–1961

Friedrich G. Houtermans, 1959–1961
Ralph Cannon, 1960–1962
Th. G. Sahama, 1960–1962

REGIONAL VICE-PRESIDENTS

Louis H. Ahrens
Rui Ribeiro Franco
Ing. Georges Ordoñez

C. W. Correns
J. F. Lovering
Ken Sugawara

COMMITTEES

Auditing Committee:

Joseph J. Tregoning, Chairman
William L. Hill
C. R. Nasser

Constitution and By-Laws Committee:

Michael Fleischer, Chairman
Julian R. Goldsmith
Denis M. Shaw

Education Committee:

H. D. Holland, Chairman
J. A. S. Adams
D. M. Henderson
Kurt E. Lowe
G. D. Nicholls
Hans P. Eugster

Membership Committee:

R. M. Garrels, Chairman
Harvey C. Diehl
Chester B. Slawson
James E. Slosson
Irving Breger

Nominating Committee:

Wm. Pecora, Chairman
Th. G. Sahama
C. E. Tilley
G. Tunell

Programme Committee:

H. T. Evans, Chairman
Gordon J. F. MacDonald
H. E. Lowenstam

Publications Committee:

E. W. Heinrich, Chairman
Julian R. Goldsmith
John C. Maxwell
N. W. Rakestraw
S. C. Robinson
L. R. Wager
Earl Ingerson

Research Committee:

C. G. Dodd, Chairman
W. F. Bradley
R. A. Rowland
T. G. Thompson

Russian Translations Committee:

Earl Ingerson

Standards Committee:

Alvin Van Valkenverg, Chairman
Michael Fleischer
Loren Stieff
George Switzer
George Tilton

Tellers Committee:

Charles Meyer, Chairman
Henry R. Cornwall
Colin O. Hutton